

**Estudio del Efecto del Pt en el Catalizador CoMo Soportado
en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la Hidrodesoxigenación de Guayacol**

Tesis que presenta

Ing. Valeria Gutiérrez Venegas

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Energía y Medio Ambiente)



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA UNIDAD
IZTAPALAPA**

**POSGRADO DE ENERGÍA Y MEDIO
AMBIENTE**

**Estudio del Efecto del Pt en el Catalizador CoMoS Soportado
en Al₂O₃-TiO₂ en la Hidrodesoxigenación de Guayacol**

TESIS

Que para obtener el grado de

**MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGÍA Y
MEDIO AMBIENTE)**

PRESENTA:

Valeria Gutiérrez Venegas

Director:

**Dr. José Antonio de
los Reyes Heredia**

México D.F., 26 de abril de 2018

Agradecimientos

La Maestría en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca recibida, a través del convenio No. 597906 para el desarrollo de esta tesis.

Agradecimientos Personales

Me gustaría agradecer antes que nada a Dios por darme la fortaleza en los momentos de debilidad y el entendimiento para lograr este objetivo.

A mis padres, gracias por siempre apoyarme en mis sueños y enseñarme que todo es posible con esfuerzo y dedicación. Por siempre darme palabras de aliento cuando por momentos pensé en rendirme y por ser mi soporte en la vida.

A mis hermanos, por siempre sacarme una sonrisa y aunque nuestras vidas sean completamente diferentes, somos el complemento perfecto, los amo.

A mi asesor el Dr. José Antonio de los Reyes, por la confianza depositada en mí y en este proyecto y por compartirme su conocimiento.

A los revisores de esta tesis, Dra. Nancy Martín, Dr. Carlos Santolalla y Dr. Andrés Tavizón por la disposición y paciencia para revisar este trabajo.

A mi gran amigo Andrés Granados, gracias por esas interminables pláticas sobre ciencia y tus consejos a lo largo del camino, por compartir conmigo no sólo mis momentos felices, sino también los más desastrosos, vergonzosos y tristes.

Al Dr. Armando Vázquez Zavala por confiar siempre en mis capacidades y por compartir su conocimiento conmigo.

A mis amigas Marisol Vázquez y Adriana Castillo por su invaluable apoyo durante este camino, por siempre confiar en mí.

A Misael Conde porque a pesar de que solo era tu servicio social siempre me ayudaste cuando necesité una mano.

De todo corazón... ¡Gracias!

Comité Tutorial

Director:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00032

Matrícula: 2161801629

Estudio del efecto de Pt en el catalizador CoMoS soportado en Al₂O₃-TiO₂ en la Hidrodesoxigenación de guayacol

En la Ciudad de México, se presentaron a las 9:00 horas del día 26 del mes de abril del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

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

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:

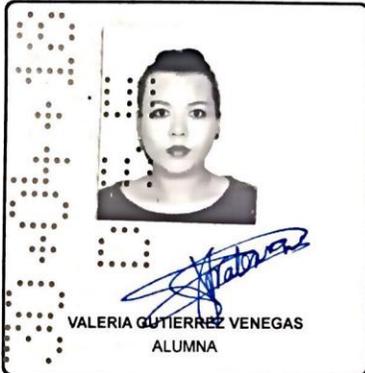
MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: VALERIA GUTIERREZ VENEGAS

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

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

VOCAL

DR. JESUS ANDRES TAVIZON POZOS

SECRETARIO

DR. CARLOS EDUARDO SANTOLALLA VARGAS

El jurado designado por la
Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente
De la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presenta

Valeria Gutiérrez Venegas

El día 26 de abril del año 2018

Miembros del Jurado



Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua

Presidente



Dr. Carlos Eduardo Santolalla Vargas

Secretario



Dr. Jesús Andrés Tavizón Pozos

Vocal

Resumen

El objetivo principal de este trabajo fue la evaluación comparativa de catalizadores trimetálicos con base en Pt-CoMoS soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en este último varían las relaciones molares, para la HDO de guayacol como molécula modelo oxigenada. La síntesis de los soportes fue realizada por la técnica de sol-gel para procurar mejores propiedades texturales, tales como, área superficial, volumen y diámetro de poro.

Los catalizadores se prepararon por la técnica de impregnación incipiente utilizando una relación atómica de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.3$ y una densidad de 2.8 átomos de Mo/nm². Posteriormente, fueron impregnados con Pt con el mismo procedimiento anteriormente descrito, utilizando 1% en peso de este metal. Lo anterior se llevó a cabo con una etapa previa de sulfuración a 400°C/4 h con una mezcla al 15% de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Los catalizadores se caracterizaron por desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD), reducción a temperatura programada (TPR), Difracción de rayos X y Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS). Los catalizadores con mayor interés también se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y HRTEM. Asimismo, todos los catalizadores fueron evaluados en la reacción de HDO de guayacol en un reactor por lotes con volumen de 100 ml a condiciones de 320°C de temperatura y 800 psi de presión de H_2 .

A partir de las pruebas de reacción se encontró que los catalizadores con contenido de platino y soportados en óxidos mixtos mostraron mayor actividad que los catalizadores sulfurados convencionales. Además, se encontró que estos catalizadores mejoran la selectividad hacia productos de HDO.

En este sentido, a partir de los análisis por DRS y TPR se pudo concluir que los que al adicionar TiO_2 al soporte la cantidad de especies octaédricas, las cuales son más fáciles de reducir y sulfurar aumentan significativamente comparado con el catalizador soportado en Al_2O_3 . Sin embargo, al tener mayor contenido de TiO_2 en el soporte estas especies disminuyen ocasionando una baja actividad.

Además, con el análisis por HRTEM se observó que existe una baja dispersión de las laminillas de MoS_2 para el catalizador con presencia de Pt, indicando que se tienen laminillas más largas, dando lugar a una disminución de la cantidad de átomos de Mo en los bordes.

En este sentido, el análisis por XPS demostró que el grado de sulfuración no se ve afectado con la presencia de Pt, indicando que este metal no se encuentra en su estado sulfurado. Sin embargo, los espectros de alta resolución mostraron que existe mayor grado de sulfuración para los catalizadores soportados en óxidos mixtos. Asimismo, se encontró que existe una gran cantidad de platino en la superficie del catalizador, lo cual indica que el Pt se encuentra únicamente segregado. Así, el catalizador de Pt-CoMoS/AT1 fue el más activo debido a la gran cantidad de Pt que posee en su superficie.

Abstract

The main objective of this work was the comparative evaluation of trimetallic catalysts based on Pt-CoMoS supported on Al₂O₃ and Al₂O₃-TiO₂ for the HDO of guaiacol as an oxygenated model molecule. The synthesis of the supports was carried out by sol-gel method in order to have better textural properties, such as, surface area, volume and pore diameter.

The catalysts were prepared by the incipient impregnation technique using an atomic ratio of Co / (Co + Mo) = 0.3 and a density of 2.8 atoms of Mo / nm². Subsequently, they were impregnated with Pt with the same procedure described, using 1% by weight of this metal. The above was carried out with a previous sulfurization step at 400°C / 4 h with a 15% mixture of H₂S / H₂.

The catalysts were characterized by temperature programmed desorption (TPD), temperature programmed reduction (TPR), X-ray diffraction and Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). The catalysts with the greatest interest were also characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and HRTEM. Likewise, all the catalysts were evaluated in the HDO reaction of guaiacol in a batch reactor with a volume of 100 ml at conditions of 320°C and 800 psi.

From the reaction tests it was found that the catalysts containing platinum and supported in mixed oxides showed higher activity than conventional sulfur catalysts. In addition, it was found that these catalysts improve the selectivity towards HDO products. In this sense, from the analyzes by DRS and TPR it was possible to conclude that when adding TiO₂ to the support the quantity of octahedral species, which are easier to reduce and sulphide, increase significantly compared to the supported catalyst in Al₂O₃. However, having a higher content of TiO₂ in the support these species decrease causing a low activity.

In addition, with the analysis by HRTEM it was observed that there is a low dispersion of the MoS₂ for the catalyst with the presence of Pt, indicating that they have longer layers, resulting in a decrease in the number of Mo atoms at the edges. In this sense, the analysis by XPS showed that the degree of sulphuration is not affected by the presence of Pt, indicating that this metal is not in its sulphurated state. However, the high-resolution spectra showed that there is a better sulfurization for catalysts supported in mixed oxides. Also, it was found that there is a large amount of platinum on the surface of the catalyst, which indicates that the Pt is only segregated. Thus, the Pt-CoMoS / AT1 catalyst was the most active due to the large amount of Pt it has on its surface.

ÍNDICE GENERAL

Introducción	4
Capítulo I	7
1. Antecedentes	8
1.1. Hidroprocesamiento Catalítico	8
1.2. Hidrodesoxigenación (HDO)	9
1.3. Hidrodesoxigenación de guayacol	9
1.3.1. Guayacol como molécula modelo	9
1.3.2. Rutas de reacción de la HDO de guayacol	10
1.4. Catalizadores Estudiados en la HDO de compuestos fenólicos	11
1.4.1. Catalizadores Sulfurados de NiMo y CoMo.....	11
1.4.2. Catalizadores de Metales Nobles.....	13
1.5. SOPORTES	15
1.5.1. Efecto del soporte	15
1.7. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	19
Capítulo II	20
2. Hipótesis y Objetivos	21
2.2. HIPÓTESIS	21
2.3. OBJETIVO GENERAL	21
2.4. OBJETIVOS PARTICULARES	21
Capítulo III	22
3. Metodología Experimental	23
3.1. Síntesis de Materiales	23
3.1.1. Síntesis de Soportes	23
3.1.2. Síntesis de Catalizadores	24
3.1.3. Activación de Catalizadores	25
3.1.4. Nomenclatura empleada para Soportes y catalizadores.....	25
3.2. Evaluación Catalítica en la Hidrodesoxigenación de Guayacol	25
3.2.1. Análisis de Productos de Reacción.....	26
3.3. Técnicas de Caracterización	26
3.3.1. Fisisorción de N ₂	26
3.3.2. Difracción de rayos X.....	27
3.3.3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)	27
3.3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	27
3.3.5. Desorción a Temperatura Programada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	27
3.3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	27
3.3.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	28
Capítulo IV	29
4. Caracterización de materiales en estado óxido	30
4.1. Fisisorción de N₂	30

4.2. Difracción de Rayos X	31
4.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS-UV-vis)	32
4.3.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis de Soportes	32
4.3.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Catalizadores en Estado Óxido.....	33
4.3.3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Catalizadores CoMo Soportados en Estado Óxido.....	34
4.4. Desorción a Temperatura Programada de NH₃ (TPD-NH₃)	35
4.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	36
4.5.1. Reducción a Temperatura Programada de Soportes	36
4.5.2. Reducción a Temperatura Programada de Catalizadores en Estado Óxido.....	37
Capítulo V	40
5. Caracterización de materiales en estado sulfuro	41
5.1. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	41
Capítulo VI	48
6. Evaluación Catalítica	49
6.1. Evaluación Catalítica de Catalizadores CoMo soportados	49
Capítulo VII	53
7. Discusión	54
Capítulo VIII	58
8. Conclusiones y perspectivas a futuro	59
8.1. Conclusiones.....	59
8.2. Perspectivas a futuro.....	59
Bibliografía	62

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo Global de Energía en México. [1].....	4
Figura 2. Procesos para producción de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa [105].....	5
Figura 3. Hidroprocesamiento catalítico para conversión de biomasa y mejora de bioaceites. [9].....	8
Figura 4. Fórmula del guayacol.....	10
Figura 5. Rutas de reacción de la HDO de Guayacol [19].	10
Figura 6. Esquema de la fase CoMoS mostrando los bordes de Mo y S promovido. (adaptado de [29]).	12
Figura 7. Mecanismo para la HDO de 2-etilfenol con catalizador de CoMoS/Al ₂ O ₃ [31].....	12
Figura 8. Mecanismos para HDO sobre catalizadores de metales nobles, adaptado de [42], [43].	14
Figura 9. Esquema de reactor por lotes utilizado.....	26
Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes sintetizados.....	30
Figura 11. Difractogramas de rayos X de soportes calcinados a 500°C.	31
Figura 12. Espectro de Reflectancia Difusa de soportes calcinados a 500°C.	32
Figura 13. Espectros de Reflectancia Difusa de catalizadores de Mo soportados.	33
Figura 14. Espectros de Reflectancia Difusa de los Catalizadores CoMo soportados en estado óxido.	34
Figura 15. Acercamiento de la zona de Co ²⁺ del espectro DRS de catalizadores CoMo soportados.....	35
Figura 16. Perfiles de reducción de soportes calcinados a 500°C.	37
Figura 17. Perfiles de Reducción de Catalizadores CoMo en estado óxido soportados. A) CoMo/Al ₂ O ₃ , B) CoMo/AT2, C) CoMo/AT1.....	38
Figura 18. Micrografías de HRTEM obtenidas para los catalizadores sulfuros a) y b) CoMoS/Al ₂ O ₃ , c) y d) Pt-CoMoS/AT1.....	41
Figura 19. Histogramas de A) longitud promedio de laminillas de MoS ₂ y B) número de apilamiento.....	42
Figura 20. Espectros de XPS de Mo presente en los catalizadores sulfurados a 400°C de a) CoMo/Al ₂ O ₃ , b) Pt-CoMo/AT2 y c) Pt-CoMoS/AT1.	44
Figura 21. Espectros de XPS de Mo presente en los catalizadores sulfurados a 400°C de a) CoMo/Al ₂ O ₃ , b) Pt-CoMo/AT2 y c) Pt-CoMoS/AT1.	45
Figura 22. Esquema de reacción de HDO de guayacol sobre catalizador CoMoS/Al ₂ O ₃	49
Figura 23. Rendimiento de productos vs conversión a 800 psi y 320°C. A) CoMoS/AT1, B) Pt-CoMoS/AT1.....	50
Figura 24. Distribución de productos de HDO a 1 hora de reacción.	51

Figura 25. Diagrama de efecto spillover de hidrógeno ocurrido en presencia de Pt/TiO ₂	52
Figura 26. Relación especies octaédricas (Co ^{Oh} +Mo ^{Oh}) vs contenido de titania.	54
Figura 27. Comparación de resultados de evaluación catalítica.	55
Figura 28. Distribución de productos de HDO, adaptado de [19].	56
Figura 29. Gráfica comparativa de velocidad de reacción vs Pt/(Pt+Mo) obtenida a partir de XPS.	57

Introducción

Uno de los más importantes retos de este siglo XXI es mitigar el impacto de las emisiones de gases de efecto invernadero que provocan el calentamiento global de nuestro planeta. Una de las fuentes de estas emisiones gaseosas nocivas al ambiente, es el uso de combustibles fósiles, que se requieren como fuente energética.

El incremento en el consumo de energía proveniente de fuentes fósiles (Figura 1) en las últimas décadas, han hecho que los biocombustibles sean una alternativa atractiva para sustituir, al menos parcialmente, las fuentes de energía convencionales derivadas del petróleo y carbón, esto debido a que provienen de recursos renovables y son más amigables con el medio ambiente, además con el aprovechamiento de este tipo de combustibles se reduce la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Actualmente, existe un aumento en la demanda de los combustibles por lo que muchas investigaciones se concentran en desarrollar alternativas renovables de combustibles.

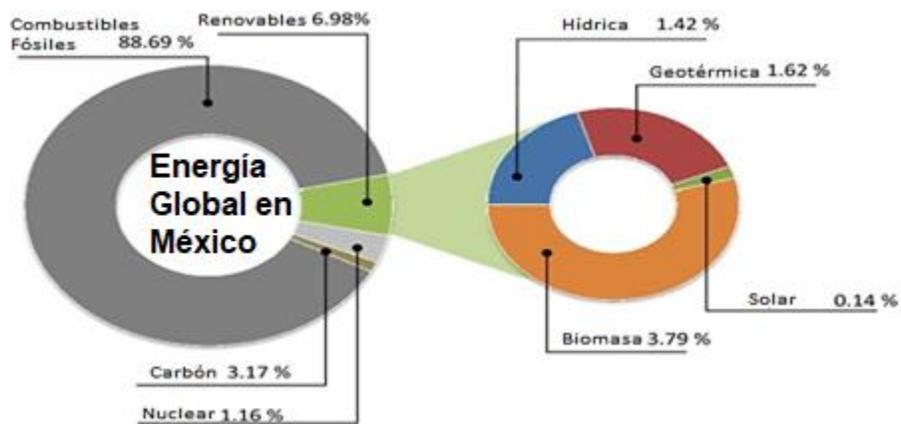


Figura 1. Consumo Global de Energía en México. [1]

En este sentido, la “International Energy Agency” clasificó a los biocombustibles en tres tipos según la materia prima a partir de la cual se obtienen [2]:

- *Biocombustibles de primera generación:* se consideran todos aquellos que proceden de cultivos los cuales utilizan técnicas similares a las de cosechas agrícolas alimenticias. En específico son aquellos que en la actualidad ya han sido producidos industrialmente, sin embargo, este tipo de biocombustibles tiene la desventaja de causar una competencia con la oferta de la industria alimenticia.
- *Biocombustibles de segunda generación:* este tipo de combustibles son aquellos que se producen a partir de la biomasa lignocelulósica como la obtenida en la paja, hierba, madera, etc. Así, este tipo de combustibles no representan una competencia con la industria alimenticia por los suelos agrícolas. Los combustibles de segunda generación se encuentran en etapa de introducción en el mercado, sin embargo, su producción en México aún es muy baja [2], de aproximadamente 4 % (Figura 1).
- *Biocombustibles de tercera generación:* son considerados principalmente aquellos aceites procedentes de algas u otros microorganismos, así como el hidrógeno procedente de la biomasa.

Así, los combustibles de segunda generación se muestran como una alternativa atractiva para la sustitución parcial de los combustibles fósiles. Actualmente, existen diferentes métodos de procesamiento de la biomasa para la producción de estos biocombustibles (Figura 2). En este sentido, la biomasa celulósica ha sido mayormente utilizada por su alto contenido de azúcares en su composición para producir bioetanol, sin embargo, la biomasa lignocelulósica tiene la ventaja de permitir obtener otro tipo de combustibles, tales como, la gasolina o el diesel [3]. Según los procesos conocidos, la materia lignocelulósica puede ser transformada en combustibles líquidos por tres vías principales:

- Producción de gas de síntesis por gasificación;
- Producción de bioaceite por pirólisis;
- Hidrólisis para producción de monómeros de azúcar.

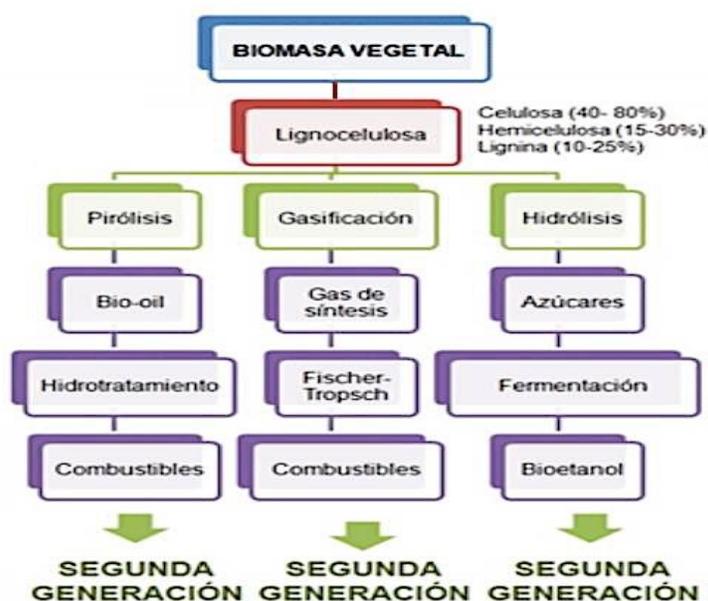


Figura 2. Procesos para producción de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa [105].

El proceso de gasificación es un proceso mediante el cual la biomasa reacciona con el aire, oxígeno o vapor de agua, produciendo un gas denominado gas de síntesis, el cual principalmente contiene CO, H₂, CO₂, CH₄ y N₂ en diferentes proporciones [4]. Mientras que, la pirólisis de la biomasa es un proceso en el cual ocurre una reacción de descomposición térmica en ausencia de oxígeno. Este proceso da lugar a productos de diversa naturaleza ya sean líquidos, sólidos o gaseosos. Por otra parte, la hidrólisis se lleva a cabo mediante enzimas o mediante algún agente químico como el ácido sulfúrico o bien con una base fuerte (hidrólisis alcalina), para obtener azúcares [5].

Sin embargo, la desventaja de los bioaceites obtenidos a partir de la pirólisis de la biomasa es que tienen un alto contenido de oxígeno debido a polímeros naturales presentes en este, siendo aproximadamente el 40% en peso de oxígeno (Tabla 1) siendo un contenido muy alto comparado con el crudo [6]. Este elemento se encuentra presente en forma de alcoholes, cetonas, compuestos fenólicos, aldehídos, entre otros. Así la presencia de este tipo de compuestos ocasiona que los bioaceites sean térmicamente inestables y altamente corrosivos, además de que poseen alta viscosidad y son muy polares [6].

Tabla 1. Diferencias en composición entre el petróleo y el bioaceite [6]

<i>Propiedad física</i>	<i>Bioaceite</i>	<i>Petróleo pesado</i>
Contenido en humedad (% peso)	15-30	0.1
pH	2.5	-
Peso específico	1.2	0.94
Componentes elementales (% peso)		
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3

Específicamente para el caso de los bioaceites obtenidos a partir de la pirolisis de la biomasa lignocelulósica, los fenoles y guayacoles son los principales componentes debido a que representan aproximadamente el 25% de la composición del bioaceite [7], por lo cual son los más utilizados como compuestos modelos para estudios de estos. Así mismo, se sabe que los fenoles y guayacoles son reactivos a condiciones de temperatura altas (350°C), debido al tipo de enlace que presentan [8].

En este sentido, existen diferentes procesos tales como la hidrodeshidrogenación (HDO) o el craqueo catalítico con zeolitas para la eliminación de oxigenados. La hidrodeshidrogenación es un proceso el cual se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un catalizador, actualmente este proceso pinta como una buena alternativa debido a que permite la eliminación total de oxigenados. Mientras que, el craqueo catalítico con zeolitas transforma los compuestos oxigenados del bioaceite en una mezcla de hidrocarburos líquidos aromáticos y alifáticos a través de un complicado proceso que engloba multitud de reacciones incluyendo deshidratación, craqueo y aromatización. Esta ruta posee una importante desventaja con respecto a la HDO: el bajo rendimiento a hidrocarburos líquidos debido a la formación de coque en los sitios ácidos de las zeolitas.

Capítulo I

Antecedentes

1. Antecedentes

1.1. Hidroprocesamiento Catalítico

El hidroprocesamiento catalítico de biomasa líquida es una tecnología que ofrece una gran flexibilidad al aumento continuo de las demandas del mercado de biocombustibles, ya que puede convertir una gran variedad de esta, incluidos aceites vegetales crudos, aceites de cocina de desecho, grasas animales y también aceites en biocombustibles con altos rendimientos de conversión [9]. En general, este proceso catalítico permite la conversión de triglicéridos y lípidos en parafinas e iso-parafinas dentro de los rangos de nafta, queroseno y diesel. Los productos de esta tecnología han mejorado características, tales como, alto número de cetano, mayor estabilidad a la oxidación, insignificante acidez y aumento del nivel de saturación, en comparación con los combustibles fósiles y los biocombustibles convencionales. Además de la aplicación de esta tecnología catalítica para la producción de combustibles parafínicos de alta calidad, el hidroprocesamiento catalítico también es una tecnología efectiva para mejorar los productos intermedios de biomasa sólida tales como aceites de pirólisis (Figura 3).

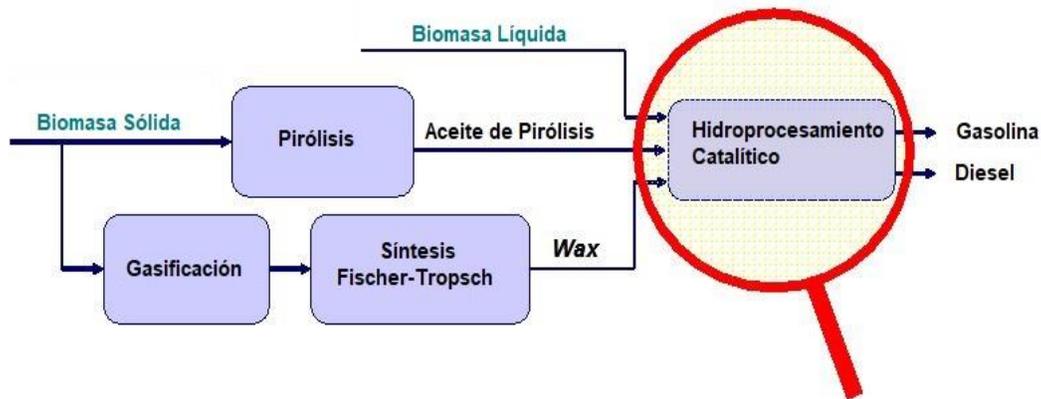


Figura 3. Hidroprocesamiento catalítico para conversión de biomasa y mejora de bioaceites. [9]

Actualmente, el hidrotratamiento es un método comúnmente empleado para el tratamiento de compuestos orgánicos con heteroátomos, los cuales son aquellos átomos diferentes al carbono e hidrógeno, estos generalmente son azufre, nitrógeno u oxígeno [10]. El hidrotratamiento consiste en el tratamiento de estos compuestos con una fuente de hidrógeno para dar lugar a hidrocarburos libres de heteroátomos. Este proceso es un proceso clave en las industrias de refinación de petróleo en lo cual implica hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrógenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO). Sin embargo, se ha prestado menor atención en investigar sobre la HDO en comparación con la HDS, debido al bajo contenido de oxígeno en los combustibles fósiles (< 3% en peso). En este sentido, debido al alto contenido de oxígeno en aceites de pirólisis hace a la HDO un tema interesante en la mejora de los bioaceites. Generalmente, está acompañado de la hidrogenación de olefinas y compuestos aromáticos [11].

1.2. Hidrodesoxigenación (HDO)

La hidrodesoxigenación (HDO) es un proceso de hidrotratamiento en el cual se hace reaccionar hidrógeno con moléculas que tienen en su composición oxígeno, para remover este elemento y saturar dichas moléculas [12]. Durante este proceso, el contenido de oxígeno presente en el bioaceite se reduce por medio de la saturación de los enlaces carbono-oxígeno (C=O, C-O), así como la formación de enlaces C-H, a lo cual se le nombra como desoxigenación. Los principales productos de la HDO son compuestos orgánicos, tales como, aromáticos, alifáticos saturados e insaturados y agua. Este proceso es muy atractivo debido a su alta eficiencia de carbono, es decir, que todo el carbono es convertido en hidrocarburos sin emisiones de CO₂ [13]. Además, este proceso es altamente compatible con las tecnologías ya existentes de hidrotratamiento en las refinerías, lo cual conllevaría a un menor costo de inversión [12].

La HDO de aceites de pirólisis con base en desechos derivados de la madera generalmente se lleva a cabo en dos etapas [14]: la estabilización y la hidrodesoxigenación [15]. La primera etapa se realiza a baja temperatura de reacción (por debajo de 300°C) con el objetivo de evitar la polimerización de compuestos que contienen oxígeno y la coquización del catalizador. Durante la primera etapa sólo los componentes más reactivos que contienen oxígeno son desoxigenados, en esta etapa se obtienen productos parcialmente desoxigenados como fenoles, furanos, y ácidos carboxílicos. En el segundo paso, el oxígeno se elimina a temperaturas de reacción más altas (350-400 °C) de los componentes altamente resistentes y altas presiones de hidrógeno, así pueden llegar a transformarse en hidrocarburos totalmente desoxigenados. La primera etapa permite la obtención de combustibles para ser usados en la generación de calor y electricidad [16]. La segunda etapa puede ser útil para producción de combustibles para el sector del transporte.

Por otra parte, respecto a las condiciones termodinámicas a las cuales se lleva a cabo el proceso es a presiones altas de hidrógeno de 5 a 7 MPa, así como temperaturas alrededor de 300 a 400°C en presencia de catalizadores sulfurados [15]. Además, se ha reportado que las reacciones de HDO proceden de manera exotérmica e irreversibles, sin embargo, las reacciones de hidrogenación de oxigenados son reversibles en condiciones típicas de hidrotratamiento [17].

Las diferentes moléculas que componen la mezcla del aceite de pirólisis presentan diferentes reactividades de acuerdo con su complejidad. Furimsky [15], ha resumido la reactividad de HDO de los oxi-grupos en el orden tentativo como se muestra a continuación.

Alcoholes > cetonas > alquiléteres > ácidos carboxílicos = m- fenoles, p-fenoles = naftoles > fenol = o-fenoles = alquil furanos > bensofuranos > dibenzofuranos

1.3. Hidrodesoxigenación de guayacol

1.3.1. Guayacol como molécula modelo

El guayacol es un compuesto orgánico de origen natural con fórmula C₇H₈O₂. Este compuesto es uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica derivada de desechos de madera. Además, el guayacol puede ser considerado como molécula modelo para hidrodesoxigenación de bioaceites ya que que presenta una alta resistencia reactiva a la HDO debido a el impedimento estérico que posee en la posición orto (Figura 4). Además, tiende a la formación de coque

[18]. A condiciones de hidropocesamiento típico, otros compuestos tales como acetofenona, aldehídos, alcoholes, etc, son mucho más reactivos y se convierten rápidamente en hidrocarburos, mientras que las especies más estables, tales como el guayacol necesitan de etapas posteriores para ser desoxygenados. En este sentido, resulta de gran interés el estudio del guayacol como molécula modelo en la HDO, además que a partir de esta molécula se derivan otros compuestos oxigenados de interés como el fenol, catecol, etc. Por otra parte, el orden según la energía de disociación de enlace siguen el siguiente orden: RO-R (339 KJ/mol), R-OH (385 KJ/mol), RO-Ar (422 KJ/mol), Ar-OH (468 KJ/mol).

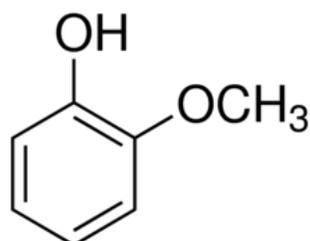


Figura 4. Fórmula del guayacol.

1.3.2. Rutas de reacción de la HDO de guayacol

Las rutas de conversión del guayacol en la HDO principalmente son determinadas por los grupos metoxi, fenoles y el anillo de benceno [19], [18], [20]. Las principales rutas de reacción se pueden observar en la Figura 5.

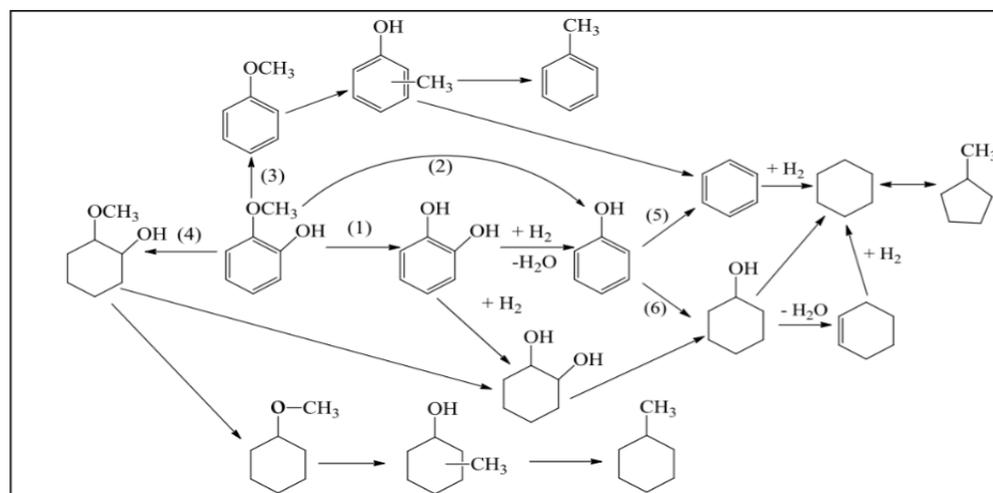


Figura 5. Rutas de reacción de la HDO de Guayacol [19].

En la ruta 1 se observa la desmetilación para producir catecol, el cual posteriormente se desoxygena para producir fenol, como segunda ruta se tiene la desmetoxilación para producir directamente fenol.

En cuanto a la ruta 3 del grupo fenólico se observa el rompimiento del enlace C-O del grupo hidroxilo y del anillo aromático para formar metoxibenceno. Posteriormente, en la ruta 4 se observa la hidrogenación del anillo aromático por medio de la ruptura del grupo metilo o el grupo hidroxilo. En este sentido, se ha estudiado que el fenol es un importante producto intermediario de la HDO del guayacol. A partir de esto, la HDO del fenol procede a partir de dos rutas en

paralelo [18], [21], [22]:

- Desoxigenación directa (ruta 5 DDO), en donde primero ocurre la hidrogenólisis de los enlaces C-O, seguido de la hidrogenación del anillo benceno a ciclohexano.
- Hidrogenación (ruta 6 HYD), primero ocurre la hidrogenación del anillo aromático seguido de la deshidratación formando un enlace C=C y se rehidrogena el doble enlace para formar ciclohexano.

1.4. Catalizadores Estudiados en la HDO de compuestos fenólicos

1.4.1. Catalizadores Sulfurados de NiMo y CoMo

Los catalizadores sulfurados, tales como el CoMo y NiMo soportados en Al_2O_3 han sido los más estudiados en la HDO [23]. Generalmente, los catalizadores de NiMo/ Al_2O_3 presentan selectividades hacia la hidrogenación y saturación, mientras que los de CoMo/ Al_2O_3 a la hidrogenólisis de moléculas de fenol y guayacoles. Debido a lo anterior, estos últimos catalizadores muestran un menor consumo de hidrógeno y presentan mayor actividad en HDO. La fase responsable de la mayor actividad catalítica es la fase “CoMoS”, la cual puede tener dos tipos de fases activas morfológicas (tipo I y tipo II) [24]. La estructura CoMoS tipo I está formada por cúmulos de láminas simples de MoS_2 unidas al soporte por su plano basal. Esta estructura tiene una fuerte interacción electrónica con el soporte, por lo que su actividad es menor que en la estructura CoMoS tipo II. Mientras que, la estructura tipo II está formada por cúmulos de multiláminas de MoS_2 y está unida al soporte por su plano basal inferior, lo que permite una menor interacción con el soporte, haciendo que sea más activa [25].

Por otra parte, se cree que las vacantes de azufre se localizan en los bordes de los nanoclusters MoS_2 , los cuales son los sitios activos, estas vacantes se ha sugerido que se generan a partir de la sustitución de Mo por Co, lo cual generaría los enlaces con el azufre y disminuiría la energía de enlace del azufre en los bordes, provocando un incremento de la habilidad del azufre para enlazar protones. Este átomo de azufre podría dejar la estructura y se formaría una vacante aniónica de azufre, es decir, un sitio coordinadamente insaturado (CUS) [26].

Estos sitios tienen un carácter de ácido de Lewis y puede adsorber átomos con electrones desapareados. Por lo tanto, las vacantes de aniones de azufre desempeñan un papel importante en el rompimiento del enlace carbono-heteroátomo [27]. Los átomos de Ni y Mo ocupan el borde de las fases MoS_2 formando las llamadas estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S en la interfase que a través de la donación de electrones “d” hace que el Mo imite un material catalítico de metal noble [28] (Figura 6).

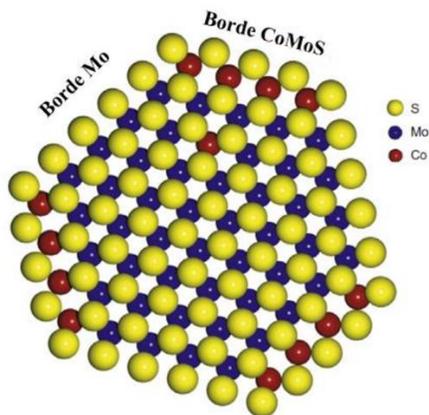


Figura 6. Esquema de la fase CoMoS mostrando los bordes de Mo y S promovido. (adaptado de [29]).

No obstante, el Ni o Co aparentemente no aumentan el número de vacantes, pero sí aumentan apreciablemente la actividad de las vacantes al debilitar el enlace entre el azufre y el molibdeno [30]. Además, este tipo de catalizadores sulfurados aparte de tener un carácter de ácido de Lewis, muestran el carácter ácido de Brønsted ya que están presentes en la superficie del catalizador grupos tales como H^+ y SH^- . Por lo tanto, estos grupos tienen la capacidad de proporcionar hidrógeno para las reacciones HDO, por ejemplo, Richard y col. [31] propusieron un modelo para la HDO de 2-etilfenol en el que el grupo SH^- dona un protón a la molécula unida (2-etilfenol), y luego forma un carbocatión, seguido de la generación de un compuesto desoxigenado (Figura 7). Mientras tanto, el hidrógeno de los grupos S-H y Mo-H del catalizador CoMoS puede donarse a enlaces $C=C$ del 2-etilfenol para formar enlaces C-C.

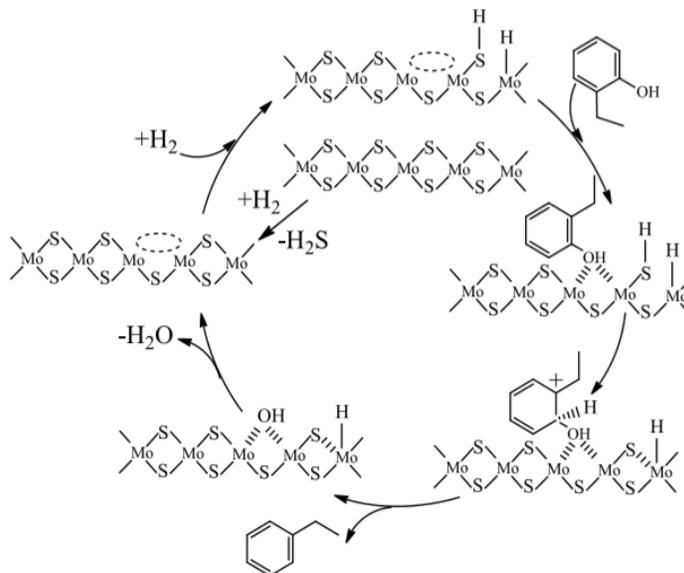


Figura 7. Mecanismo para la HDO de 2-etilfenol con catalizador de CoMoS/Al₂O₃ [31].

Por otra parte, Laurent y col. [32], emplearon catalizadores tipo sulfuro de CoMo y NiMo soportados en γ -Al₂O₃ para HDO de moléculas, tales como, 4-metilacetofenona, dietildecandioato y guayacol. El catalizador NiMoS/ γ -Al₂O₃ mostró mayor actividad (aproximadamente 1.4 veces mayor) para la HDO de guayacol en comparación con CoMoS / γ -Al₂O₃, e incrementó el contenido de productos en la HDO. En este sentido, Massoth y col. [33] llevaron a cabo la HDO de fenol con CoMoS / Al₂O₃ a 573 K y 28.5 bar de presión de hidrógeno y se obtuvieron como productos principales

benceno, ciclohexeno, ciclohexano y H₂O. Bui y col. [18] investigaron el efecto del cobalto sobre el catalizador MoS₂ durante la conversión de guayacol. Con la adición de cobalto, la ruta de desoxigenación directa en la conversión de guayacol fue mejorada en comparación al MoS₂ no promovido, lo que resulta en una mayor selectividad de los hidrocarburos aromáticos. Por otra parte, Yoosuk y col., [34]. compararon las actividades en HDO de MoS₂, NiMoS₂ y NiS₂ usando fenol como molécula modelo, así observaron que NiMoS₂ fue más activo que cualquiera de los otros dos catalizadores.

Sin embargo, los catalizadores con base en sulfuros pueden presentar inhibición y desactivación. Las causas relacionadas se relacionan con el efecto del agua producida, la falta de azufre y la deposición de coque en los sitios activos.

La formación de coque es uno de los principales problemas, provocado por la interacción de los fenatos y aromáticos adsorbidos en la superficie del catalizador. La formación de coque se ha atribuido a la acidez de Lewis de la alúmina.

Por otra parte, en el proceso de HDO de bioaceites uno de los principales productos es agua y adicionalmente se encuentra disuelta en la carga (17-30% en peso) [15]. Así, la presencia de grandes cantidades de agua a las condiciones de operación podría causar que cambie la γ -alúmina a boehmita, la cual tiene mayor afinidad con el átomo promotor de Co produciendo aluminatos inactivos.

1.4.2. Catalizadores de Metales Nobles

Los metales nobles son catalizadores particularmente eficientes en la activación del hidrógeno molecular a condiciones bajas ya que el hidrógeno es de fácil activación y división en la interfase o superficie para reaccionar con otros reactivos [35]. Así, se espera que con catalizadores de metales nobles la actividad mejore y haya una mejor estabilidad debida a los soportes en alúmina (desactivación con agua) [36].

Como se reporta en la literatura, el Rh [37], Pt [38] [39], Pd [40], Ru [37] o catalizadores bimetalicos con dos de estos han sido estudiados en los procesos de HDO. Diferentes estudios han mostrado que los catalizadores de metales nobles tienen altas actividades para HDO de aceite de pirólisis. Asimismo, se ha reportado que el efecto del Pt sobre la eliminación de oxígeno es mejor que los catalizadores NiMo y CoMo bajo las mismas condiciones [41].

En este sentido, la HDO sobre catalizadores de metales nobles soportados, se ha reportado que el H₂ se adsorbe y se activa en sitios de metales nobles, mientras que los compuestos oxigenados pueden adsorberse y activarse en sitios de metales nobles o en la interfase metal-soporte (cationes expuestos / vacantes de oxígeno) [42]. Los átomos de H adsorbidos en metales nobles se derraman y reaccionan con los compuestos intermedios oxigenados adsorbidos, lo que conduce al rompimiento del enlace C-O y la formación de productos desoxigenados y H₂O posteriormente. El mecanismo fue propuesto con base en la literatura [42] [43] como se muestra en la Figura 8.

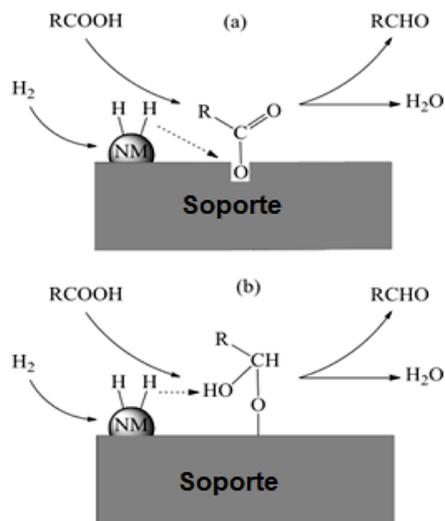


Figura 8. Mecanismos para HDO sobre catalizadores de metales nobles, adaptado de [42], [43].

Un estudio realizado por Ardiyanti y col. [44] en donde analizaron catalizadores de Pd, Pt y Rh soportados en ZrO₂ en reacciones de HDO de guayacol, encontraron que el catalizador de Rh/ZrO₂ presentó la mayor actividad y menos depósito de carbono. Asimismo, todos estos catalizadores de metales nobles mostraron actividades más elevadas que el CoMo/Al₂O₃ convencional. En otro estudio realizado por Zanuttini y col. [45] se llevó a cabo la desoxigenación de cresol con catalizadores de Pt-Al₂O₃ a presión atmosférica, observando que el metilciclohexano fue el principal producto a baja temperatura (250°C), mientras que el tolueno alcanzó su mayor rendimiento a 573 K.

Por otra parte, en dos estudios típicos de metales nobles como catalizadores realizados por Gutiérrez y col. [38], [44] con guayacol y con aceites de pirólisis rápida se encontró que la actividad de la HDO del guayacol con metales nobles soportados en ZrO₂ a 100°C y 8 MPa (durante 5 horas) en un reactor batch, sigue la siguiente secuencia:



La reactividad de la HDO de los bioaceites de pirólisis reportada por Heeres (2011) a 350°C y 20 MPa durante 4 horas sigue la siguiente tendencia:



Asimismo, en otros estudios [46] se ha demostrado que el catalizador Pt / C, en comparación con Ru, Rh y Pd soportados en carbón activado, es capaz de romper fácilmente el enlace Ar-OCH₃ y producir fenol con altos rendimientos (> 40%) bajo presión atmosférica. También, este catalizador mostró una mayor estabilidad esencialmente sin signos de desactivación durante un período de prueba de 5 h, por lo cual, este catalizador ha sido un candidato prometedor para la desoxigenación de guayacol.

Aunque los catalizadores CoMo y NiMo han sido muy estudiados debido a que son baratos, tienen la desventaja de exhiben menor actividad que los catalizadores con base en metales preciosos. Además, es bien sabido que los catalizadores sulfurados son más estables ante la presencia de compuestos azufrados. Sin embargo, estos catalizadores generalmente tienden a desulfurarse durante la reacción, lo cual conlleva a un enriquecimiento de azufre en los productos, además de la desactivación del catalizador. Debido a esto, el uso de catalizadores con base en metales preciosos, tales como el Pt, resulta como una buena alternativa para la HDO de guayacol, ya que como se vio en esta revisión bibliográfica, este tipo de catalizadores son altamente activos para reacciones de HDO.

Sin embargo, este tipo de catalizadores tienen la desventaja de sufrir desactivación en presencia de azufre [36]. En este sentido, Yoshimura y col. [47] estudiaron la tolerancia de los metales nobles, variando diferentes parámetros de síntesis y condiciones de operación, obteniendo como resultado que es posible aumentar la tolerancia de los metales nobles por medio de la acidez del soporte, debido a que la acidez aumenta la deficiencia de electrones y por tanto la tolerancia aumenta. Por otra parte, sugieren que la tolerancia de las fases Pt y Pd puede ser mejorada por medio de la modificación del soporte. En este sentido, en la siguiente sección se discutirán los diferentes efectos del soporte.

1.5. SOPORTES

1.5.1. Efecto del soporte

Es bien sabido que, en los catalizadores soportados, el soporte puede no actuar solo como portador inerte sobre el cual se dispersa la fase activa o que incrementa la estabilidad térmica del catalizador. Sino que, además, las propiedades electrónicas de la superficie, intrínsecas o inducidas por el método de preparación, determinan la extensión de las interacciones metal-soporte, las cuales están relacionadas con la actividad catalítica del catalizador [48]. Por ello, se ha puesto gran atención al desarrollo de nuevos soportes que presenten propiedades fisicoquímicas superiores a los soportes tradicionales.

En la actualidad, el soporte más utilizado en procesos de HDT ha sido la γ -alúmina, debido a que es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene relativamente alta área superficial y es mesoporosa, se forma de diferentes maneras y su costo es bajo. La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de fase activa, así como estabilidad elevada de estas fases durante la operación [49], [50]. Sin embargo, esta interacción con los metales puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de la fase activa, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especies catalíticamente menos activas. Por todo ello, el incidir en la naturaleza del soporte aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores con funcionalidades mejoradas [51].

1.5.2. Otros soportes

Debido a que la desactivación es uno de los principales problemas a superar sin tener que comprometer la actividad y selectividad en el desarrollo de catalizadores para HDO, se ha estudiado sobre el efecto que otros soportes pueden tener en la reacción y han propuesto óxidos inorgánicos y carbón activado para lograr estos objetivos. Las diferencias en las

actividades catalíticas debidas al cambio del soporte se pueden atribuir a interacciones metal-soporte, que afectan la dispersión y morfología de los componentes activos. En general, fuertes interacciones entre los iones depositados con el soporte provocarán un retardo en su sulfuración y formarán fases con baja actividad [52].

El carbón activado ha sido propuesto como una opción por ser hidrofóbico y evitar la desactivación por agua. Diferentes autores han reportado el uso de carbón activado en catalizadores CoMo para la HDO de guayacol [53] [54] en estos estudios los autores reportaron poca formación de coque y conversiones superiores al 70 % en la hidrogenación de grupos carbonilos. Por otro lado, Wildschut y col. [46] utilizaron rutenio soportado en carbón activado y se ha observado su potencial en reacciones de HDO de aceites de pirólisis. Sin embargo, este catalizador resulta costoso industrialmente y presenta envenenamiento rápido por azufre. En otro estudio, se probaron catalizadores de NiW/C en la HDO de fenol a 1.5 MPa y 573 K, con mayor selectividad (~70 %) hacia la ruta de hidrogenación y conversiones del 95 % [55]. Una desventaja de este soporte son sus microporos que podrían ser obstruidos fácilmente con el metal depositado o ser muy pequeños para moléculas como la lignocelulosa en las cargas reales.

Por otra parte, otros óxidos metálicos como la zirconia y la titania también han sido investigados en HDO. Bui y col. [56] analizaron el uso de estos dos soportes en la HDO de guayacol a 573 K y 4 MPa y se compararon con catalizadores soportados en alúmina. Sus resultados mostraron que los catalizadores de CoMo/ZrO₂ produjeron una actividad 6 veces mayor respecto a los soportados en alúmina y mostraron selectividad hacia la hidrogenólisis (55 %), produciendo principalmente benceno y alcanos. Además, este catalizador mostró poca desactivación por coque, aunque no explicaron la relación de las propiedades del catalizador con el desempeño de la reacción.

Por su parte, ha sido interesante estudiar a la titania en HDO debido a que provoca mayor sulfurabilidad de la fase activa que los soportados en alúmina. Respecto a su desempeño en HDO, los catalizadores de CoMo/TiO₂ desplegaron una actividad 2 veces mayor en la HDO de guayacol que los soportados en alúmina [56]. En este mismo estudio se concluyó que la acidez Brønsted de la titania podría ser la responsable de favorecer rutas de hidrogenación y desmetilación, así como la hidrogenación parcial del benceno. Sin embargo, una gran desventaja de la titania es que posee muy baja área superficial (55 m²/g).

Es por eso por lo que para mejorar las propiedades de la alúmina y otros soportes ya reportados se han desarrollado propuestas de soportes compuestos compuesto por óxidos mixtos tales como TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂. [50], [57].

1.5.3. Soporte óxido mixto Al₂O₃-TiO₂

Se han realizado algunos estudios sobre las propiedades físicas, químicas, estructurales y superficiales de los óxidos de aluminio y en menor proporción de los óxidos de titanio en relación con sus fases de transición, así como de los diversos métodos de preparación [58]. Las propiedades físicas del óxido mixto pueden mejorarse aplicando nuevos métodos de síntesis o mejorando las condiciones actuales a las que se lleva a cabo. En el caso de las propiedades texturales, estas dependen de varios factores, entendiéndose como textura el área específica, distribución y tamaño de poro, así como el

volumen de poro. El primer factor tiene que ver con la temperatura a la cual se forma, de esta manera, propiedades como área específica y la porosidad disminuyen a medida que aumenta la temperatura de formación. Sin embargo, cuando el área superficial aumenta, generalmente la resistencia mecánica disminuye [59].

En los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, desde el punto de vista termodinámico, la Al_2O_3 y la TiO_2 reaccionan solamente a alta temperatura (por encima de $1350\text{ }^\circ\text{C}$) en una atmósfera oxidante y en una concentración equimolar para formar el material Al_2TiO_5 [60]. Al preparar óxidos mixtos de Al_2O_3 y TiO_2 por el método sol-gel se ha encontrado que al tratarlos térmicamente existe un rango de temperatura en el cual la TiO_2 es soluble en la Al_2O_3 . La solubilidad depende de la relación atómica $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ y del método de preparación. Sin embargo, el Ti^{4+} se acomoda en la Al_2O_3 de tal forma que la energía interna se incrementa y como consecuencia a ciertas temperaturas se segregan ambos óxidos [51].

En el caso en que los átomos externos se incorporen ordenadamente en el cristal huésped, de tal manera que la energía interna disminuya, se formará una nueva fase cristalina. En la situación intermedia, donde los átomos externos se acomoden dentro de la estructura cristalina de una manera al azar, se forman las soluciones sólidas sustitucionales [61]. Cuando esto ocurre, el tamaño de la celda unitaria cambia con la composición [62]. Se ha señalado que en el caso del óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, sintetizado vía sol-gel, generalmente se forma una solución sólida, lo cual representa una reacción típica del estado sólido, donde dos fases se encuentran en contacto separadas por una frontera [63].

Se ha analizado el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ bajo los criterios teóricos de formación de soluciones sólidas [64]. Por ejemplo, cuando la Al_2O_3 está en exceso, hasta la relación equimolar y en el intervalo de temperaturas donde el TiO_2 es soluble en la Al_2O_3 se ha encontrado que la formación de una solución sólida entre estos óxidos está limitada [61]. En la otra parte del sistema en donde el TiO_2 es el de mayor concentración, la Al_2O_3 es prácticamente insoluble en el TiO_2 , menos del 1%, por lo que a altas temperaturas se segregan ambos óxidos y a partir de ahí se comportan como óxidos simples [51], [61]. Por lo tanto, si el propósito es aprovechar las propiedades químicas del TiO_2 como soporte de catalizadores, se deberá entonces buscar la incorporación óptima del TiO_2 en la matriz de la Al_2O_3 , por lo cual el método de preparación y las condiciones experimentales juegan un papel importante en la obtención del óxido mixto deseado.

Con respecto al estudio de los sistemas catalíticos soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, diversos autores [65], [66] han estudiado la importancia de la interacción entre el soporte y la fase activa. En la mayoría de estos trabajos se ha observado un incremento en la actividad del catalizador al aumentar la concentración de TiO_2 en el soporte. En algunos casos, esto es atribuido a efectos electrónicos de las fases activas, en otros al cambio de acidez del soporte o a la modificación en la dispersión de la fase activa.

En este sentido, Tavizón y col. [67] investigaron el efecto de la titania en la coordinación de las especies de Co y Mo soportadas en los catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Encontraron que la presencia de la titania en el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en proporción $\text{Al}/\text{Ti}=2$, disminuye la interacción metal-soporte que influye en la dispersión y sulfuración de la fase activa. Esto dio como resultado un incremento del 45 % en actividad catalítica y 20% más selectividad hacia la ruta de hidrogenólisis comparado con catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y CoMo/TiO_2 .

Por otra parte, se ha demostrado que los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd presentan una mayor actividad debido a una interacción diferente con alúmina-titania en comparación con muestras soportadas en alúmina. Además, Núñez y col. [68] centraron su trabajo en la evaluación de la hidrogenación de bifenilo en presencia de azufre para catalizadores de Pd-Pt soportados con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, variando el contenido de Ti en el soporte. Concluyeron que la presencia de Ti en las muestras aumentó la actividad hidrogenante, como resultado de cambios en las propiedades electrónicas de la fase activa. Además, la presencia de TiO_2 aumentó la resistencia al azufre de las partículas metálicas en condiciones de hidrogenación. Por lo tanto, el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ posee un interesante potencial para catalizadores basados en CoMo o metales preciosos.

1.6. Metales preciosos como aditivos en catalizadores CoMoS y NiMoS

Los efectos estructurales debido a la adición de un tercer elemento a los catalizadores típicos de hidrotratamiento ha sido estudiado por diferentes investigadores [69]. La mayoría de los estudios de la influencia de aditivos se han enfocado en la actividad catalítica o selectividad, así como, el tiempo de vida del catalizador. Por otra parte, algunos autores [70] [39] se han enfocado en investigar el efecto de los aditivos en la estructura, naturaleza y dispersión de las especies activas en catalizadores tipo CoMoS/ Al_2O_3 .

En este sentido, una gran cantidad de elementos en la tabla periódica han sido probados como aditivos con el deseo de controlar una de las funciones de los catalizadores mencionadas anteriormente. Se han usado numerosos aditivos (P, K, Ru, Pd y Pt) en diferentes investigaciones, principalmente para el proceso de HDS. Así, en un estudio realizado por Pessayre y col. [71] investigaron el efecto de la adición de Pt en catalizadores industriales de CoMoS, NiMoS y NiWS soportados en alúmina en el proceso de hidrosulfuración a baja presión de H_2S . En esta investigación encontraron que la actividad incrementa significativamente en un 40% en la HDS de dibenzotiofeno. Además, encontraron que el efecto promotor depende fuertemente del procedimiento de síntesis, concluyendo que se obtiene un mejor efecto promotor al incorporar el Pt en estado sulfurado de la fase CoMo.

En otra investigación, realizada por Navarro y col. [72] se evaluó el efecto de Pd y Pt en catalizadores comerciales de CoMoS y NiMoS en la HDS de dibenzotiofeno. En esta investigación encontraron que el sulfuro ternario basado en NiMo fue más activo que el CoMo. Bajo esta misma línea de investigación, Klimova y col. [73] estudiaron el efecto de la adición de Pt, Pd y Ru en catalizadores de NiMo en la HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno, encontrando que los catalizadores ternarios con Pt y Pd tienen mayor actividad (10-20%) que NiMo/ γ -alúmina. Asimismo, Aguirre-Gutiérrez y col. [74] investigaron el efecto del paladio en Mo y NiMo/alúmina-titania en la HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno en donde encontraron que la adición de Pd y Ni sobre el Mo/AT mejora significativamente la actividad para la HDS de 4,6-DMDBT, siendo 9 veces mayor que el catalizador de Mo/AT, además de que mejoró la hidrogenación y las rutas de hidrosulfuración.

En este sentido, diferentes investigadores han elucidado en el efecto de diferentes aditivos en catalizadores tipo sulfuro en la HDO de diferentes moléculas modelo. Sin embargo, el efecto de aditivos en catalizadores para la HDO ha sido poco estudiado. Así, Centeno y col. [75] estudiaron la influencia de la adición de platino mediante la impregnación de catalizadores industriales de CoMo para diferentes moléculas modelo, mediante este estudio encontraron que la adición de platino claramente acelera la reacción, aunque no fue posible cuantificar esa aceleración debido a las limitantes del reactor, además encontraron una alta actividad hidrogenante de estos catalizadores.

Por otra parte, Centeno y col., [39] estudiaron el efecto de diferentes metales nobles (MN) como Pt, Pd, Ru y Rh en catalizadores bimetalicos MN-Mo/C y trimetalicos MN-CoMoS/C para la HDO de diferentes moléculas modelo. Se encontró que las actividades de los catalizadores trimetalicos para la conversión de cetonas siempre es mayor que la obtenida en CoMo/C, además los catalizadores trimetalicos no mejoran la actividad para el caso de la conversión de etildecanoato, se observaron productos de descarboxilación. Sin embargo, la selectividad es la misma para todos los catalizadores, además la adición de metales nobles al catalizador CoMo/C provocó una disminución en la actividad catalítica en la conversión de guayacol, de aproximadamente 1.2 veces menor que CoMo/C, excepto para el caso de Rh-CoMo/C. No obstante, como se mencionó en la sección anterior de este trabajo, un problema característico de los metales nobles es que se envenenan totalmente en presencia de azufre, lo cual provoca una baja actividad catalítica. Sin embargo, es posible mejorar la tiotolerancia de este tipo de catalizadores por medio de la modificación del soporte.

1.7. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Como se vio en las secciones anteriores, el proceso de HDO es una alternativa atractiva para la obtención de productos con características similares a los combustibles fósiles. Sin embargo, es necesario diseñar nuevos materiales los cuales sean estables a las condiciones de tratamiento necesarias, ya sea para el procesamiento individual o el procesamiento con corrientes de crudo y hacer uso de la infraestructura industrial de tratamiento actual.

Por otra parte, resulta importante evidenciar que debido a la complejidad en la composición del bioaceite de pirólisis, es necesario hacer uso de moléculas modelo durante el estudio de nuevos materiales catalíticos, al menos en una etapa inicial. Asimismo, existen varias líneas de investigación para el desarrollo de procesos como el de HDO de bioaceite, en el área catalítica resulta importante enfocarse tanto a la fase activa como al soporte, en términos de la estabilidad, actividad, rutas de reacción y envenenamiento.

Como catalizador para HDO, el CoMoS/Al₂O₃-TiO₂ presenta mayor actividad y selectividad hacia la ruta de desoxigenación directa. Además, el uso de titanía en el soporte provoca una menor interacción-metal soporte, lo cual provoca una mejor sulfuración en este tipo de catalizadores. Esta característica lo ubica en la mira como un potencial catalizador para la HDO de guayacol. Además, resulta interesante estudiar la adición de metales preciosos a catalizadores convencionales CoMoS debido a que esto podría significar una mejora en la actividad catalítica. Además, la modificación del soporte por parte de un óxido semiconductor, como lo es el soporte de Al₂O₃-TiO₂ contribuiría positivamente a esta tarea. Así, el sistema Pt-CoMoS/Al₂O₃-TiO₂ puede resultar activo en la reacción de HDO de guayacol, pudiendo favorecerse por medio de la promoción del platino en la fase sulfuro, además el soporte podría modificar las interacciones electrónicas, provocando que el platino sea más tiotolerante al azufre.

Capítulo II

Hipótesis y objetivos

2. Hipótesis y Objetivos

2.2. HIPÓTESIS

La adición de un bajo contenido de Pt (1% en peso) a catalizadores con base en sulfuros de CoMo/ Al_2O_3 - TiO_2 provocará un efecto sinérgico en la actividad y selectividad de los catalizadores.

2.3. OBJETIVO GENERAL

Investigar el efecto de Pt en catalizadores sulfuros de CoMo soportados en Al_2O_3 y Al_2O_3 - TiO_2 en la actividad y selectividad en la Hidrodesoxigenación de guayacol.

2.4. OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar el efecto del metal precioso de Pt en catalizadores CoMo soportados en alúmina modificada por titania, en la reacción de HDO de guayacol.
- Evaluar el efecto del platino en la dispersión de las laminillas de MoS_2
- Correlacionar los efectos observados en las propiedades catalíticas en HDO con las características de catalizadores de CoMoS-Pt.

Capítulo III

Metodología experimental

3. Metodología Experimental

Se prepararon catalizadores con base en Pt-CoMo soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ variando el contenido de titania. Estos catalizadores fueron preparados por medio de impregnación de llenado de poro a partir de soluciones acuosas de las sales precursoras de Co, Mo y Pt. Para la síntesis de los catalizadores se utilizó una relación atómica de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0.3 y una densidad atómica de 2.8 átomos de Mo/nm² [67], así como 1 % en peso de Pt. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de HDO de guayacol. En este sentido, se caracterizaron los catalizadores sintetizados con diferentes técnicas superficiales y espectroscópicas con la finalidad de elucidar los efectos de cada uno de los metales y soportes.

3.1. Síntesis de Materiales

3.1.1. Síntesis de Soportes

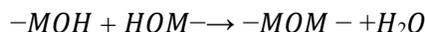
Se sintetizaron los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con relaciones molares Al/Ti= 1 y 2 y el correspondiente óxido simple de alúmina como referencia mediante la técnica de sol-gel descrita por Escobar y col. [59]. La composición molar de los óxidos mixtos se eligió a partir de trabajos precedentes [67] considerando la actividad catalítica de los materiales, así como las propiedades texturales. Como reactivos se utilizaron 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Baker 99.9%), ácido nítrico como catalizador de hidrólisis (HNO_3 , Baker 65.5%), así como tri-sec-butóxido de aluminio ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$ 99.9%) y butóxido de titanio (IV) ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{TiO}_4$) como precursores de aluminio y titanio respectivamente.

Inicialmente, se puso en agitación y enfriamiento el 2-propanol hasta alcanzar una temperatura de entre 0 y 5°C. Posteriormente se añadieron los precursores alcóxidos, seguido de lo anterior se preparó una solución acuosa de ácido nítrico para poder llevar a cabo la hidrólisis y condensación. Esta etapa consiste básicamente en dos etapas, involucrando dos reacciones químicas simultáneas [59]:

Hidrólisis (formación del sol): Implica el ataque de un grupo hidroxilo de la molécula del agua a un átomo metálico. En función de la cantidad de agua, la hidrólisis puede ser completa o parcial.



Condensación (formación del gel): en esta etapa ocurre la transformación del grupo alcóxido en una red macromolecular llevando a la formación del gel. La condensación está dada por las siguientes reacciones:



Una vez finalizado el goteo de la solución de ácido nítrico, se dejó madurar el gel por 24 horas. Durante el proceso de maduración, las reacciones de policondensación continúan registrándose además de los fenómenos de solubilización y reprecipitación de la red polimérica, siendo uno de sus efectos un decremento en la porosidad de la estructura por taponamiento de los poros más pequeños con la consecuente disminución en el área superficial del gel. A causa de lo anterior, la resistencia mecánica del mismo aumenta conforme se prolonga el periodo de maduración [59].

Por último, la etapa final del proceso sol-gel consiste en dar un tratamiento térmico al gel formado. Así, el secado por evaporación convencional induce presión capilar asociada con la interfase líquido-vapor al interior de un poro. En una muestra con amplia distribución de tamaño de poro, la presión diferencial resultante frecuentemente colapsa la red porosa durante el secado. La muestra seca resultante recibe el nombre de xerogel. Por su parte, se conoce como aerogel al tipo de material cuyo secado implica técnicas de secado más sofisticadas, como el secado supercrítico. El aerogel ofrece mayor área superficial que el xerogel además de estructura porosa de interés en catálisis, sin embargo, las técnicas de secado requeridas limitan su aplicación [76].

3.1.2. Síntesis de Catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de CoMo por la técnica de llenado de poro utilizando una relación atómica de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.3$ para los catalizadores soportados en AT y 0.2 para los soportados en Al_2O_3 , con una densidad atómica de 2.8 átomos de Mo/nm². Los precursores utilizados fueron molibdato 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. Para la impregnación de Mo se saturaron los poros del soporte con una solución de molibdato de amonio y se dejó reposar por 12 h. Posteriormente, se secaron a 120°C por 3h y se calcinaron a 400°C por 4 h, ambos procedimientos con una velocidad de 4°C/min, una vez obtenidos los catalizadores de Mo soportados, se impregnaron con una solución de nitrato de cobalto y de igual manera se dejaron reposar durante 12 horas y se secaron y calcinaron bajo el mismo perfil de temperaturas.

Una vez obtenidos los catalizadores con base en CoMo soportados, se sometieron a un tratamiento en presencia de una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 15% (Praxair) con la finalidad de formar la fase sulfuro de CoMo. La sulfuración fue llevada a cabo con un flujo de 60 ml/min con una rampa de calentamiento de 6°C/min hasta 400°C donde permaneció por 4 horas. Posteriormente, los catalizadores se enfriaron a temperatura ambiente y se sometió a una atmósfera inerte de nitrógeno. Seguido de lo anterior, se procedió a realizar la impregnación del catalizador sulfurado con una solución de ácido hexacloroplatínico hexahidratado $(\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt})$, Aldrich 99.9%) con la cantidad correspondiente al 1% en peso de platino. Finalmente, se dejó reposar por 12 horas y fue secado y calcinado con el mismo perfil de temperaturas anteriormente descrito.

3.1.3. Activación de Catalizadores

Los catalizadores con base en Pt-CoMo soportados fueron activados ex situ en un reactor de lecho fijo con una mezcla de 15% mol H₂S/H₂ (Praxair) con un flujo de 60 ml/min. La rampa de calentamiento fue de 6°C/min hasta 400°C, permaneciendo en esa temperatura durante 4 horas. Posteriormente, los catalizadores fueron enfriados a temperatura ambiente donde se eliminó el exceso de H₂S con una atmósfera inerte de N₂. Para evitar la oxidación del catalizador activado, se vaciaron directamente en el solvente (hexadecano) de la mezcla de reacción.

3.1.4. Nomenclatura empleada para Soportes y catalizadores

A continuación, se presenta la nomenclatura empleada para la identificación de los soportes y catalizadores en este trabajo:

Tabla 2. Nomenclatura empleada para Soportes y Catalizadores.

Soporte	%Al ₂ O ₃	%TiO ₂	Relación molar Al/Ti	Nomenclatura
Alúmina	100	0	N/A	Al ₂ O ₃
Óxido mixto	56	44	2	AT2
Óxido mixto	39	61	1	AT1

3.2. Evaluación Catalítica en la Hidrodesoxigenación de Guayacol

La HDO de guayacol se llevó a cabo en un reactor trifásico de suspensión de lata presión (Parr 4560) de 450 ml de capacidad, Figura 9. El catalizador sulfurado fue introducido en el reactor el cual contenía una solución de guayacol en hexadecano con una concentración de 6000 ppm de oxígeno.

El reactor fue calentado a una velocidad de 5.5°C/min hasta 320°C y se presurizó a 800 psi con hidrógeno (Praxair). La velocidad de agitación se mantuvo a 1000 rpm con la finalidad de minimizar los efectos difusionales externos y mantener el régimen cinético [67]. La reacción comprendió un total de 300 minutos y el muestreo se llevó a cabo en 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos a manera de obtener las velocidades iniciales de reacción y rendimiento de los productos.

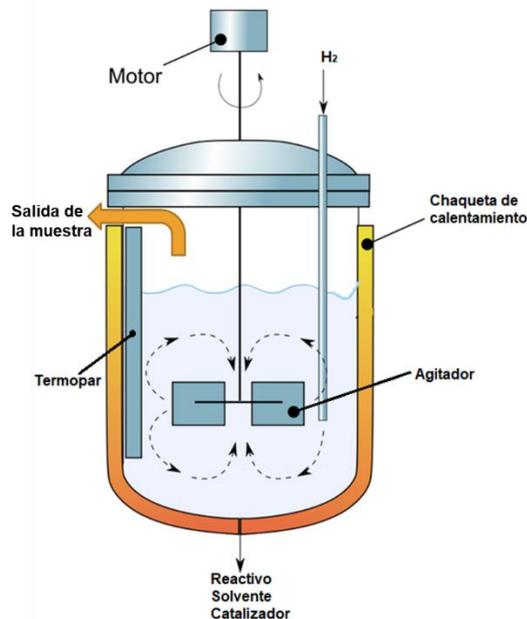


Figura 9. Esquema de reactor por lotes utilizado.

3.2.1. Análisis de Productos de Reacción

El análisis cuantitativo de productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890 A, el cual cuenta con un detector de ionización de flama (FID) y una columna Agilent J&W GC columns CP-Sil 5 CB de 60 m x 0.32 mm x 1.0 μm . Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Gas acarreador (nitrógeno) con un flujo de 1.53 ml/min y presión de 12 psi;
- Inyector a 290°C;
- Detector de FID a 290°C;
- Flama de hidrógeno (45 ml/min) y aire (476 ml/min).

A partir de los datos obtenidos se calcularon la conversión y rendimientos de los productos cuantificando el área bajo la curva que identifica a cada reactivo a partir de su tiempo de respuesta. Además, a partir de los resultados de conversión fue posible calcular la velocidad inicial de desaparición del guayacol. Estos cálculos pueden ser consultados en el apéndice A y B.

3.3. Técnicas de Caracterización

3.3.1. Fisisorción de N_2

Las propiedades texturales de los soportes fueron evaluadas por medio de fisisorción de N_2 a aproximadamente -200°C en un equipo QUANTACHROME AUTOSORB iQ. Las muestras antes de ser analizadas fueron desgasificadas a 120°C por 24 horas. A partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas se calculó el área específica mediante la ecuación del método de Branauer- Emmett- Teller (BET) y el volumen de poro y distribución de tamaño de poros se calculó mediante la ecuación del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Ver Apéndice C.

3.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se llevó a cabo a temperatura ambiente en un difractor BRUKER D-8 ADVANCE con geometría Bragg-Brentano θ - θ , radiación Cu K α , filtro Ni 0.5% Cu-K β en el rayo secundario y un detector de tira de silicio unidimensional sensible a la posición. 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.

3.3.3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de reflectancia difusa a manera de inferir acerca de las especies presentes en los catalizadores y su correlación en la actividad catalítica. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un intervalo de 200 a 1000 nm con un espectrómetro PERKIN ELMER LAMBDA 35, el cual cuenta con una operación de doble haz y un detector de diodo dual monocromático individual, asimismo, el equipo cuenta con una esfera integradora (LABSPHERE RSA-PE-20) que permite mediciones en polvos y otras muestras difusas o dispersas de luz. Los espectros fueron medidos en el modo de reflectancia considerando un grosor infinito (R_∞) utilizando la reflectancia del óxido de magnesio (MgO) como referencia. Los datos fueron adquiridos con un intervalo de 0.5 nm a una velocidad de escaneo de 240 nm/min.

3.3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los catalizadores se caracterizaron por reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo AMI-90 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) con la finalidad de inferir acerca de la interacción entre los metales y el soporte, además de conocer el número de especies reducibles y su cantidad como función del consumo de hidrógeno durante la reacción. Para ello se trataron 200 mg de catalizador en un reactor de cuarzo con un flujo de 10% H $_2$ /Ar con un flujo de 50 ml/min. La temperatura fue elevada con una rampa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 900°C .

3.3.5. Desorción a Temperatura Programada de NH $_3$ (TPD-NH $_3$)

La fuerza ácida de los sitios de los catalizadores calcinados fue determinada por medio de desorción térmica programada de amoníaco (NH $_3$). Esta evaluación se llevó a cabo en un equipo AMI-90. Se utilizó un reactor de cuarzo cargado con 200 mg de catalizador, previo al análisis se realizó un pretratamiento bajo un flujo de 35 ml/min de He a 50°C durante 1 hora. Posteriormente, el catalizador fue enfriado hasta 150°C y se saturó con una mezcla de NH $_3$ /He al 5% vol a 35 ml/min durante 30 minutos. En seguida, se equilibró la muestra con un flujo de He a 150°C por 30 minutos, el amoníaco fue desorbido por medio de un calentamiento constante de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 500°C . Para el análisis de la fuerza ácida se establecieron tres intervalos de temperatura: fuerza débil: 100 - 200°C ; fuerza media: 200 - 400°C y fuerza fuerte $>400^\circ\text{C}$, esto según lo reportado por Auroux y col. [77].

3.3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

El catalizador sulfurado más activo en reacción fue analizado por HRTEM con la finalidad de conocer la longitud promedio de las laminillas de MoS $_2$, además de visualizar cambios en el apilamiento de las laminillas por la presencia del platino. Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio JEM-ARM200F, operando a 200 kV con una señal de rayos Schottky. Para el análisis el catalizador fue dispersado en etanol con un baño en ultrasonido a temperatura

ambiente, posteriormente se colocó una gota de la suspensión en una rejilla de carbón cubierta con Cu. El porta muestras se introdujo en la cámara del microscopio y se aplicó ultra alto vacío. Para obtener más información de la muestra se tomaron por lo menos 40 micrografías representativas de la muestra. A partir de las micrografías obtenidas y mediante el Software GATAN se estimó la longitud promedio de las laminillas tomando al menos 300 partículas, por otra parte, la distribución de tamaño de partícula fue evaluada mediante un conteo en las micrografías obtenidas de la muestra. La longitud promedio de las laminillas y el promedio de apilamiento se calcularon de acuerdo con la metodología descrita por Zuo y col., [78]. Así mismo, la muestra fue analizada por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), en donde el detector se encuentra instalado en la cámara de análisis del microscopio. Su función es coleccionar la señal de rayos X característicos que se generan cuando un haz de electrones impacta en la superficie de la muestra que es analizada. De esta manera, fue posible identificar cada uno de los elementos presentes en la muestra.

3.3.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los catalizadores fueron analizados por XPS a manera de conocer los estados de oxidación de los elementos presentes y la abundancia de los componentes, así como el grado de sulfuración de cada uno de los catalizadores. El análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de los catalizadores se llevó a cabo utilizando un espectrómetro K-alpha Thermo Fischer Scientific con una radiación monocromática Al Kalfa (1486.6 eV) como fuente de rayos X y se microenfocaron en el haz para dar un tamaño de punto en la muestra de 400 micras de diámetro. Los espectros se obtuvieron utilizando energías de 20 eV. Para compensar los efectos relacionados con el cambio de carga, el pico C1s a 284.6 eV se usó como referencia. Los espectros fueron realizados en la región de 222 a 244 eV en donde se ubican las energías de los electrones en los niveles de Mo 3d. Además, en esta misma región se ubica la energía de los electrones del nivel 2s de los átomos de azufre. Por otra parte, el platino fue analizado en la región 4d, debido a que la región del platino 4f se sobrepone con la región del Al 2p.

Capítulo IV

Caracterización de materiales en estado óxido

4. Caracterización de materiales en estado óxido

4.1. Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ en cada uno de los soportes sintetizados por sol-gel y calcinados a 500°C se presentan en la Figura 10. Se puede observar que las tres isothermas dejan de crecer al tender a P₀, debido a la forma que presentan estas pueden ser consideradas del tipo IV en la clasificación de la IUPAC [79], la cual es característica de sólidos mesoporosos. Así mismo, se observa en las tres isothermas un efecto de histéresis tipo A, es decir, de materiales con poros cilíndricos abiertos y cerrados (tipo botella) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

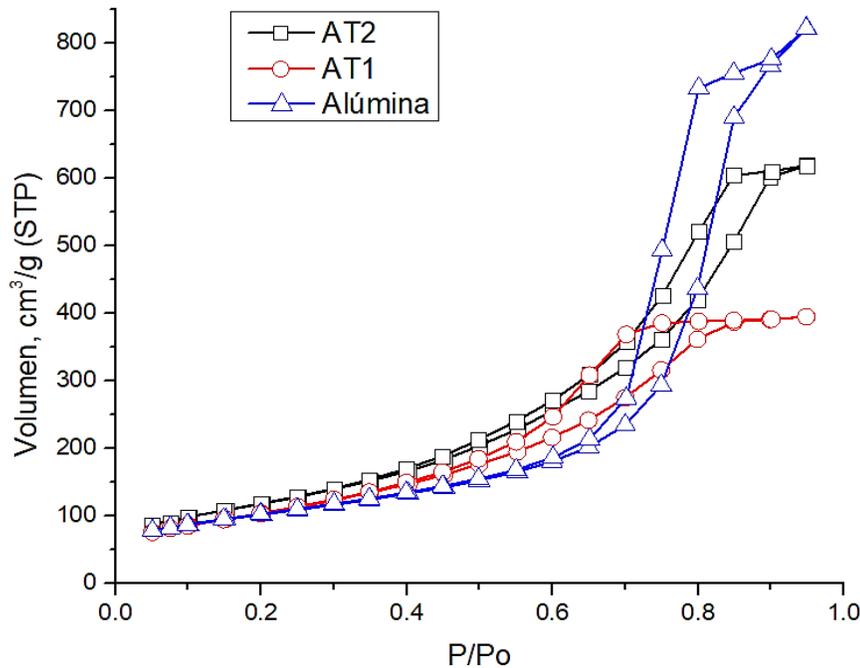


Figura 10. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes sintetizados.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede observar que en el soporte AT2, el área aumentó 22% con respecto a Al₂O₃. Por otro lado, el soporte AT1 mostró un incremento del 9% en el área superficial. Así mismo para los soportes de AT2 y AT1, el volumen de poro disminuyó 29% y 56% respectivamente. En este sentido, se observa que las propiedades de los óxidos mixtos AT1 y AT2 difieren notablemente respecto al soporte de Al₂O₃. Montoya y col. [63] sugieren que el incremento en el área superficial se debe a que la incorporación de la TiO₂ en la matriz de Al₂O₃, evita el crecimiento de grandes micelas y en lugar de esto se produce un material compuesto de agregados reticulados desordenados, altamente porosos y de estructura microcristalinos.

Tabla 3. Propiedades Texturales de los Soportes Sintetizados por Sol-Gel.

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)	%Al ₂ O ₃	%TiO ₂
Al ₂ O ₃	360	1.320	122	100	0
AT2	439	0.942	43	56	44
AT1	391	0.584	43	39	61

4.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X de los soportes se realizó para observar la cristalinidad de los materiales. Así mismo, para verificar que no hubiera segregación de fases por parte de los soportes mixtos sintetizados. En la Figura 11 se muestra el difractograma de rayos X de los soportes calcinados a 500°C.

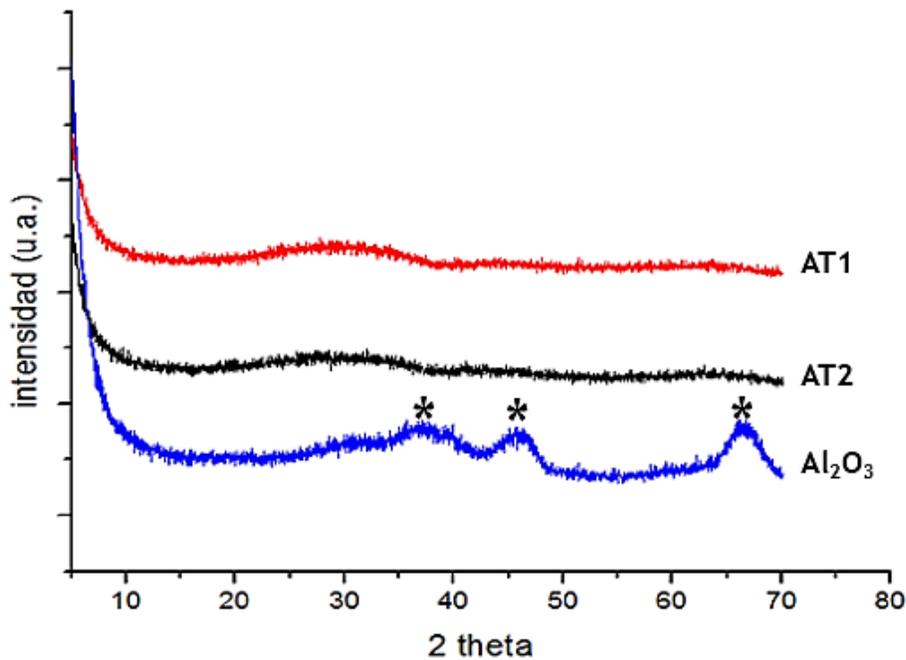


Figura 11. Difractogramas de rayos X de soportes calcinados a 500°C.

Se puede observar en el soporte de alúmina picos en ángulos de aproximadamente 37°, 45° y 66°, los cuales coinciden con el patrón cristalino de la γ -alúmina (γ -alúmina, tarjetas JCPDS 10-425 y JCPDS 29-63). Así mismo, se observa que los picos son delgados, lo cual indicaría que se trata de una estructura microcristalina de la alúmina. Por otra parte, en cuanto a los soportes mixtos de AT1 y AT2 no se observan picos bien definidos, lo cual podría ser referido a que se trata de materiales amorfos o bien podría tratarse de una mezcla microcristalina de la alúmina y titanía, en donde no existe una segregación de fases. No obstante, en los difractogramas de los soportes mixtos se observa un pico difuso que inicia

en aproximadamente 20° y termina en 30°, en donde podría ubicarse un pico característico correspondiente a una de las fases de la titania, anatasa o rutilo (JCPDS-21-1272 y JCPDS-84-1286). [63].

4.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS-UV-vis)

4.3.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis de Soportes

Los soportes se caracterizaron por DRS a manera de tener una referencia de las especies presentes en los catalizadores a partir de su respectivo soporte. Los espectros de reflectancia difusa de los soportes calcinados a 500°C se muestran en la Figura 12.

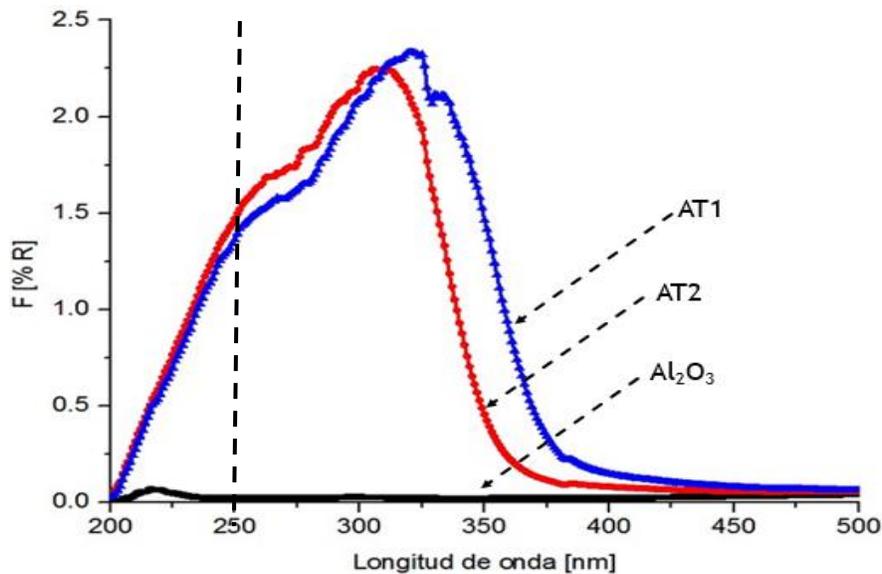


Figura 12. Espectro de Reflectancia Difusa de soportes calcinados a 500°C.

Se puede observar que el soporte de alúmina no presenta bandas. Sin embargo, este tipo de material al ser de carácter aislante presenta bandas entre 150 y 200 nm, las cuales se asocian a la transferencia de carga del O^{2-} al Al^{3+} que corresponde a la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [80]. Sin embargo, estas bandas no se observan en la Figura 12 debido a la escala de los espectros. Sin embargo, se observa una banda de muy baja absorción en aproximadamente 225 nm la cual ha sido atribuida a alguna impureza. No obstante, la adición de TiO_2 provoca la formación de una absorción en la región de 200-400 nm debido a su carácter semiconductor de estos materiales. Estas bandas se ven desplazadas hacia el visible conforme el contenido de titania aumenta. Específicamente estas bandas se presentan en 300 nm para AT2 y 340 para AT1 [81]. Esta absorción se asigna a la transición de transferencia de carga $O^{2-}Ti^{4+}$ y corresponden a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (carácter del Ti 3d) de complejos de titanio de baja coordinación [82]. El hombro a mayor frecuencia (250 nm) puede atribuirse tentativamente a una transición análoga de transferencia de carga de un complejo de titanio con una coordinación inferior [83].

4.3.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Catalizadores en Estado Óxido

La Figura 13 muestra los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores de Mo soportados en cada uno de los soportes analizados anteriormente. En el espectro se puede observar una banda entre 200 y 400 nm la cual puede ser asignada a la transferencia de carga metal-ligando del O^{2-} al Mo^{6+} , $O\ 2p$ a $Mo\ 4d$ [84].

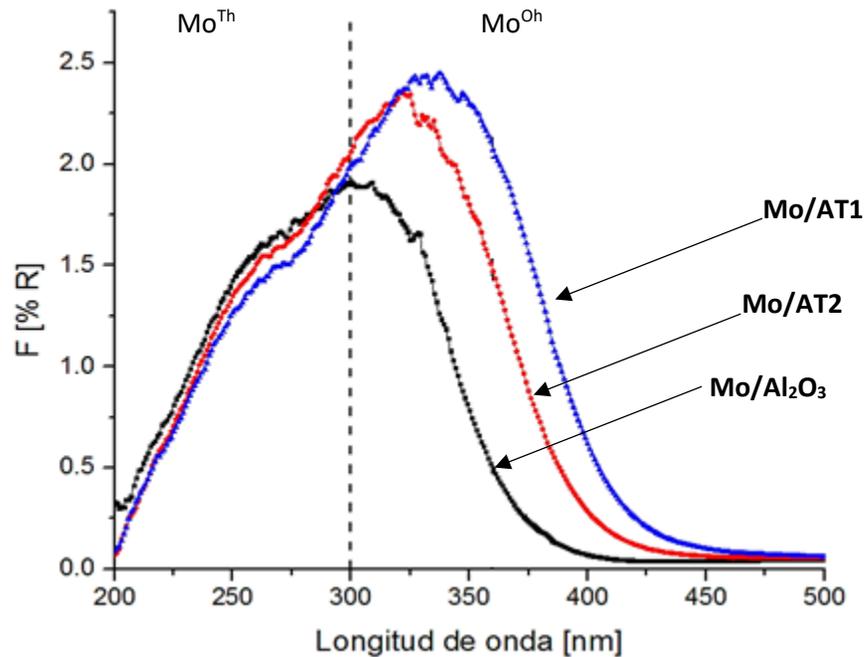


Figura 13. Espectros de Reflectancia Difusa de catalizadores de Mo soportados.

Dentro de esta banda, la región entre 260- 280 ha sido atribuida a especies tetraédricas de Mo^{6+} con enlaces tipo $Mo=O$, mientras que las bandas de la región de 300 a 360 nm han sido asignadas a especies octaédricas del tipo $Mo-O-Mo$ (Mo^{Oh} , heptamolibdatos, octamolibdatos) [85]. Se puede observar que el catalizador de Mo/Al_2O_3 exhibe presencia de especies tetraédricas. Por otra parte, es importante mencionar que estas bandas de absorción del Mo presente en los catalizadores con contenido de titania se traslaparían con la banda de absorción de la titania debido a la contribución de los niveles $Mo\ 4d$ en la banda de conducción de la titania, lo que dificultaría su identificación [86]. Se puede observar una banda entre 200 y 360 nm, la cual puede ser atribuida a la transferencia metal-ligando del O^{2-} al Mo^{6+} [87], [88]. Para el caso del catalizador soportado en alúmina esta banda podría corresponder a especies tetraédricas y octaédricas del Mo (IV) [89]. No obstante, para el caso de las muestras soportadas en los óxidos mixtos, la banda ubicada aproximadamente en 365 nm se debe a la transferencia de carga del O^{2-} al Ti^{4+} , sin embargo, no es posible determinar claramente los cambios en las especies de molibdeno debido a que estas bandas se sobreponen [90].

4.3.3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Catalizadores CoMo Soportados en Estado Óxido

Los espectros DRS de los catalizadores en su estado oxidado, soportados en Al_2O_3 , AT2 y AT1 se presentan en la Figura 14.

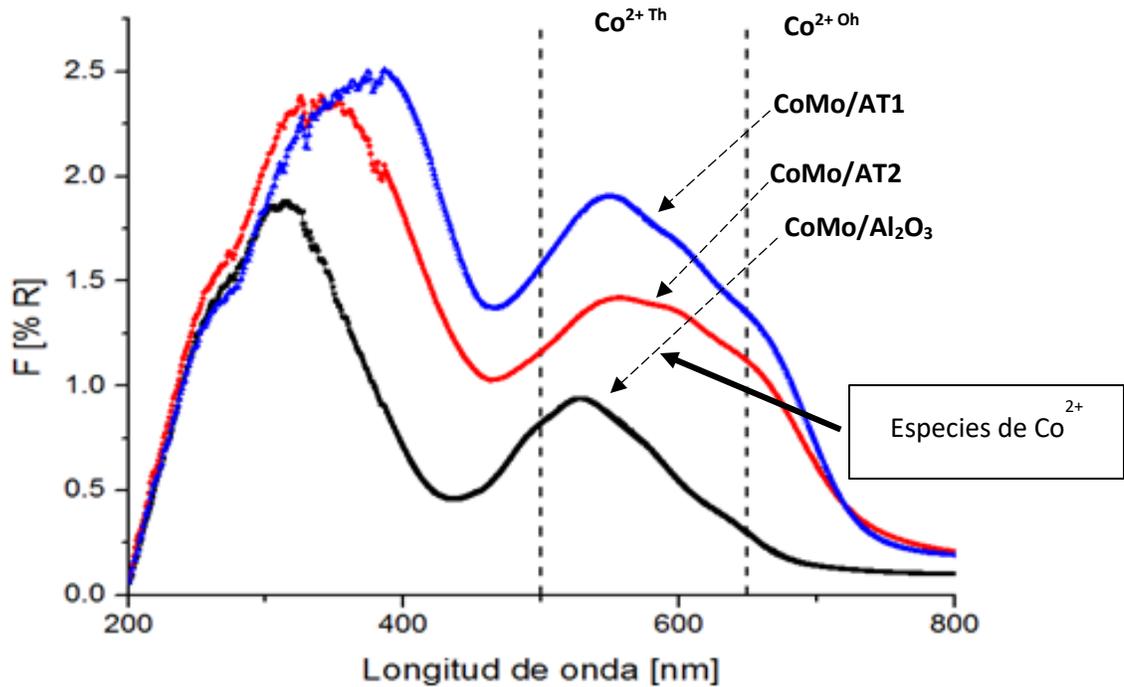


Figura 14. Espectros de Reflectancia Difusa de los Catalizadores CoMo soportados en estado óxido.

Las bandas de transición electrónica para las especies de Co^{2+} en la región del visible se observan en todas las muestras, según la Figura 14. Para el caso del catalizador soportado en Al_2O_3 la banda ubicada en 400 nm puede ser asignada a especies de Co^{2+} en coordinación octaédrica [91], en cuanto a los catalizadores soportados en óxidos mixtos de igual forma esta banda podría estar traslapada por la transferencia de carga metal-ligando del O^{2-} al Ti^{4+} . Así mismo, en la Figura 14 se puede observar un triplete localizado en la región de transiciones d-d de 500 a 650 nm, lo cual es asociado a especies de Co^{2+} en coordinación tetraédrica (Co^{Th}) en forma de CoAl_2O_4 [92]. Para un mejor análisis se realizó un acercamiento a la zona donde se ubican las especies de Co^{2+} , lo cual se muestra en la Figura 15.

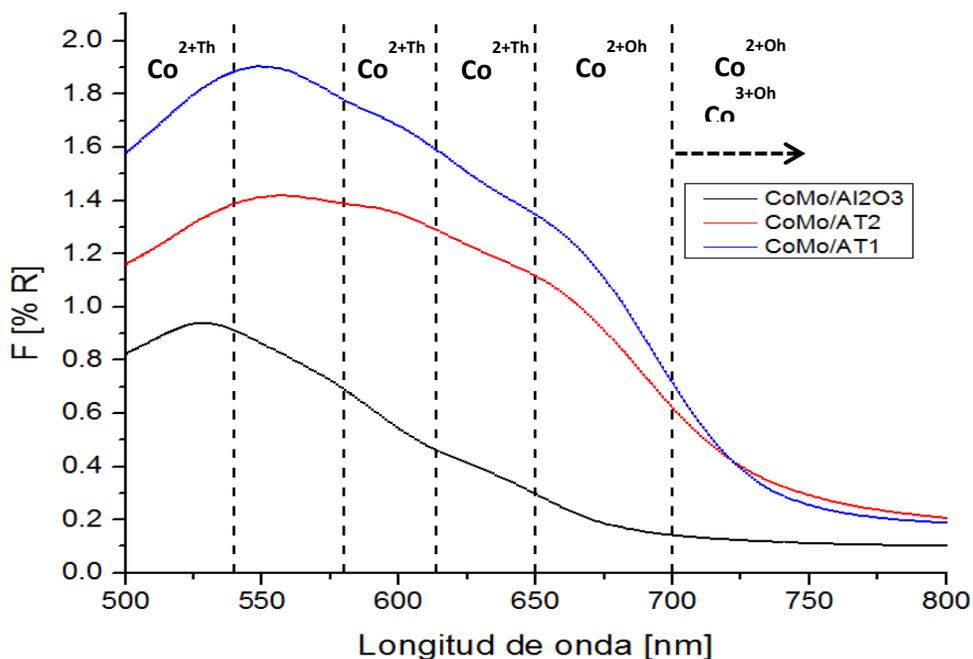


Figura 15. Acercamiento de la zona de Co^{2+} del espectro DRS de catalizadores CoMo soportados.

En el espectro se pueden observar bandas en aproximadamente 545, 580 y 610, estas bandas han sido asociadas a especies de Co^{2+} en coordinación tetraédrica en forma de CoAl_2O_4 [93]. Los catalizadores soportados en óxidos mixtos mostraron un desplazamiento a mayores longitudes de onda lo cual es relacionado con la presencia de especies en coordinación octaédrica del Co^{2+} . Esto indicaría que las especies de Co en coordinación tetraédricas en forma de CoAl_2O_4 disminuyen en comparación con el catalizador soportado en Al_2O_3 . Sin embargo, las especies CoTh podrían seguir existiendo en otro tipo de complejo. Con base en lo anterior, considerando que las especies CoAl_2O_4 deberían disminuir en los catalizadores soportados en AT2 y AT1 debido a la presencia de la titania, las señales ubicadas de 500 – 700 nm de estos catalizadores podrían asociarse también con especies de Co, las cuales han sido atribuidas con transiciones d-d presentes en complejos de cobalto octaédricos. Por su parte, los catalizadores soportados en óxidos mixtos las bandas ubicadas en 650 y 700 nm han sido relacionadas con iones Co^{2+} y Co^{3+} en coordinación octaédrica en forma de Co_3O_4 [89]. Así, es posible sugerir que las especies Co^{Oh} son más abundantes en los catalizadores soportados en AT2, AT1.

4.4. Desorción a Temperatura Programada de NH_3 (TPD- NH_3)

La fuerza ácida de los soportes y catalizadores evaluada por medio de desorción a temperatura programada de NH_3 se muestra en la Tabla 4. En este sentido, Auroux y col., [77] reportaron tres tipos de sitios ácidos clasificándolos según el intervalo de temperatura a la cual se logra desorber el amoníaco, encontrando a temperaturas menores a 200°C sitios con fuerza ácida débil, $200\text{-}400^\circ\text{C}$ fuerza ácida media y, por último, a temperaturas mayores a 400°C se encuentran los sitios con fuerza ácida fuerte.

Tabla 4. Fuerza de sitios ácidos de catalizadores en estado óxido.

Catalizador	Débil (100-200)	Media (200-400)	Fuerte (400-500)	Total
Al₂O₃	140	2047	1643	3830
AT2	159	1481	532	2172
AT1	162	1731	521	2414
CoMoS/Al₂O₃	178	1548	678	2404
CoMoS/AT2	226	1963	469	2658
CoMoS/AT1	192	1581	289	2062

Los resultados indican que el soporte de alúmina exhibe mayor cantidad de sitios ácidos totales que los soportes mixtos. Al introducir titanía a los soportes, los sitios débiles incrementaron significativamente aproximadamente 15%, mientras que los sitios medios disminuyeron de igual manera significativamente entre 15 y 30%. Por otra parte, los sitios ácidos fuertes en AT2 y AT1 disminuyeron aproximadamente 68% con respecto al soporte de Al₂O₃ para ambos casos.

En este sentido, al incorporar la fase activa, la cantidad de sitios ácidos totales disminuyó en dos de los tres catalizadores respecto a los soportes puros. El catalizador CoMoS/Al₂O₃ mostró 37% menos sitios ácidos totales, incrementando 27% los sitios ácidos débiles. Para el caso del catalizador CoMoS/AT2, se observa un incremento de los sitios ácidos totales con respecto al soporte puro. Así mismo, la cantidad de sitios ácidos fuertes disminuyó ligeramente, con un incremento de los sitios débiles y medios. Por último, el catalizador CoMoS/AT1 exhibe una disminución de los sitios ácidos totales con respecto a su soporte puro, además se observa una disminución del 44% de sitios ácidos fuertes y un incremento de los sitios ácidos débiles del 18%.

Así, la disminución de los sitios ácidos fuertes para los tres catalizadores indicaría que el Co y Mo se depositan sobre este tipo de sitios. Por otro lado, el catalizador soportado en Al₂O₃ mantuvo mayor cantidad de sitios ácidos fuertes respecto a los otros catalizadores, lo cual podría conllevar al depósito de carbono en la superficie [94].

4.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

4.5.1. Reducción a Temperatura Programada de Soportes

Los perfiles de TPR de los soportes sintetizados se presentan en la Figura 16. Se puede observar que el soporte de alúmina no mostró ningún consumo de H₂. Mientras que el soporte AT2 el cual presenta mayor contenido de Al₂O₃ se observa consumo de hidrógeno a partir de los 600°C, con un máximo en 800°C y un hombro en 600°C. No obstante, el soporte con mayor contenido de TiO₂ (AT1) de igual manera presenta un consumo de hidrógeno a 600°C. Sin embargo, el hombro que se presenta se encuentra a una menor temperatura (720°C) en comparación con el soporte AT2. Se ha reportado que la incorporación de alúmina en titanía aumenta la estabilidad térmica de la fase anatasa de la titanía, efecto que se ve

reflejado en el incremento de la temperatura de reducción de estas especies ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$).

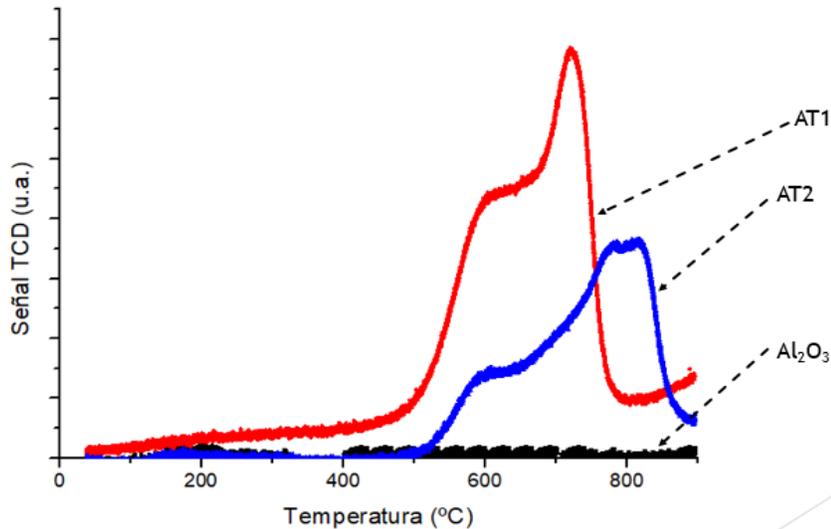


Figura 16. Perfiles de reducción de soportes calcinados a 500°C.

En este sentido, S. Nuñez y col. [68] reportan que el consumo y temperatura de reducción de la TiO_2 es función de la concentración de Ti en el óxido mixto. Así, es posible relacionar que a bajos contenidos de TiO_2 en el soporte mixto, el Ti se podría enlazar a átomos de Al por medio de enlaces tipo “puentes de oxígeno” (Al-O-Ti), lo cual disminuiría la probabilidad de formar cationes Ti^+ . En contraste, para los óxidos mixtos con relación equimolar se presentaría mayor presencia de enlaces tipo Ti-O-Ti, lo cual facilita la reducción de cationes Ti^{4+} a Ti^{3+} . Estos cationes podrían favorecer la generación del efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction, por sus siglas en inglés) en los catalizadores soportados en estos materiales.

4.5.2. Reducción a Temperatura Programada de Catalizadores en Estado Óxido

La caracterización de TPR de catalizadores en estado óxido permitió inferir el grado de interacción metal-soporte, a partir de la cuantificación de la reducción de especies tetraédricas (Mo^{Tb}) y octaédricas (Mo^{Ob}) de molibdeno. No obstante, las tetraédricas son aquellas que interactúan fuertemente con el soporte, por lo tanto, son más difíciles de reducir, mientras que las octaédricas tienen una menor interacción con el soporte y son más fáciles de reducir. En la Figura 17 se muestran los perfiles de reducción de la serie de catalizadores.

Se puede observar que el catalizador soportado en Al_2O_3 , presenta dos bandas principales ubicadas en aproximadamente 450°C y 750°C, la banda a menor temperatura puede ser asignada a la reducción del molibdeno en coordinación octaédrica $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$ [95]. En este sentido, la banda más ancha en 750°C puede ser atribuida a la reducción del molibdeno en coordinación tetraédrica (Mo^{6+} a Mo^{4+}) que interactúa fuertemente con el soporte, así como la reducción de Mo^{4+} a Mo^0 [96]. Así, los perfiles de reducción muestran que las especies tetraédricas del Mo son más difíciles de reducir y son más abundantes que las octaédricas.

Para el caso de los catalizadores con presencia de titanía en el soporte, se puede observar que el pico ubicado en 625°C a partir de la descomposición de los perfiles de reducción en el catalizador $CoMo/Al_2O_3$, presentó un desplazamiento a menores temperaturas (600°C) y aumentó su tamaño, la reducción de este pico se puede asociar a una mezcla de especies

Mo^{0h} y MoTh. Este desplazamiento sugiere que existe mayor cantidad de especies octaédricas, más fáciles de reducir. Asimismo, para los catalizadores soportados en óxidos mixtos se observa un pico a alta temperatura (850°C), esta banda es atribuida a la reducción del Ti⁴⁺ a Ti³⁺ que debido a la interacción que tiene con la alúmina se reduce a mayor temperatura que la titania pura.

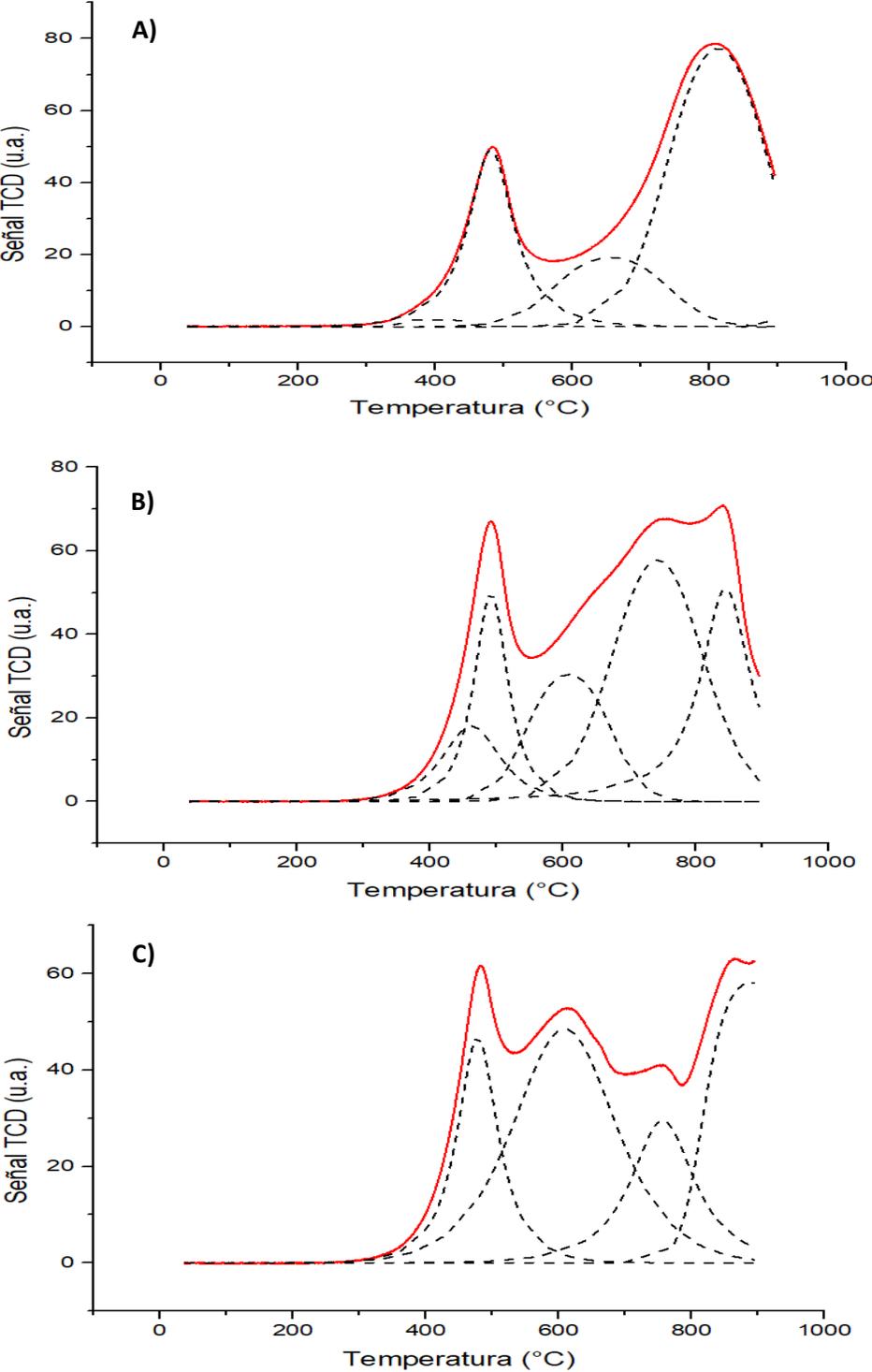


Figura 17. Perfiles de Reducción de Catalizadores CoMo en estado óxido soportados. A) CoMo/Al₂O₃, B) CoMo/AT₂, C) CoMo/AT₁.

El análisis cuantitativo de los perfiles de reducción presentados anteriormente, se muestran en la Tabla 5. Debido a la complejidad de la descomposición de cada uno de los perfiles, se consideró que la suma del área bajo la curva de las bandas con temperaturas menores a 600°C pertenecen a especies con menor interacción metal-soporte, las cuales son asignadas a especies octaédricas de Co y Mo. Mientras que para las bandas presentadas a temperaturas mayores a 650°C fueron asignadas a especies con interacciones metal-soporte fuertes las cuales corresponden a especies en coordinación tetraédrica de Mo. No obstante, las bandas ubicadas entre 600 y 650°C se asignaron a una mezcla de especies octaédricas y tetraédricas las cuales corresponden a la transición de cada una de estas especies. Las bandas por arriba de los 850°C no fueron consideradas debido a que fueron asignadas a la reducción de la titanía.

Tabla 5. Cuantificación de Especies octaédricas y tetraédricas.

Catalizador	(Co+Mo) ^{Oh}	(Co+Mo) Th	Th/Oh
CoMo/Al ₂ O ₃	5,217	12,087	2.30
CoMo/AT2	5,872	9,783	1.60
CoMo/AT1	4,268	4,009	0.93

Se puede observar en el caso del catalizador soportado en AT2, al incorporar titanía se tiene un mayor contenido de especies metálicas, las cuales son fácilmente reducibles, comparado con el catalizador soportado en Al₂O₃. Considerando el análisis por DRS de los catalizadores CoMo, este incremento puede ser relacionado con mayor cantidad de especies octaédricas. Además, en la Figura 17 se puede observar que el pico atribuido a una transición de especies octaédricas y tetraédricas de Co y Mo se ve ligeramente desplazado a mayores temperaturas indicando que existen especies con una interacción más fuerte.

Capítulo V

Caracterización de materiales en estado sulfuro

5. Caracterización de materiales en estado sulfuro

5.1. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

El catalizador más activo (Pt-CoMoS/AT1) fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para elucidar en la dispersión y longitud de las laminillas de MoS₂. Los resultados obtenidos fueron comparados con el catalizador de referencia CoMoS/Al₂O₃. En la Figura 18 se muestran las micrografías obtenidas para cada uno de los catalizadores analizados.

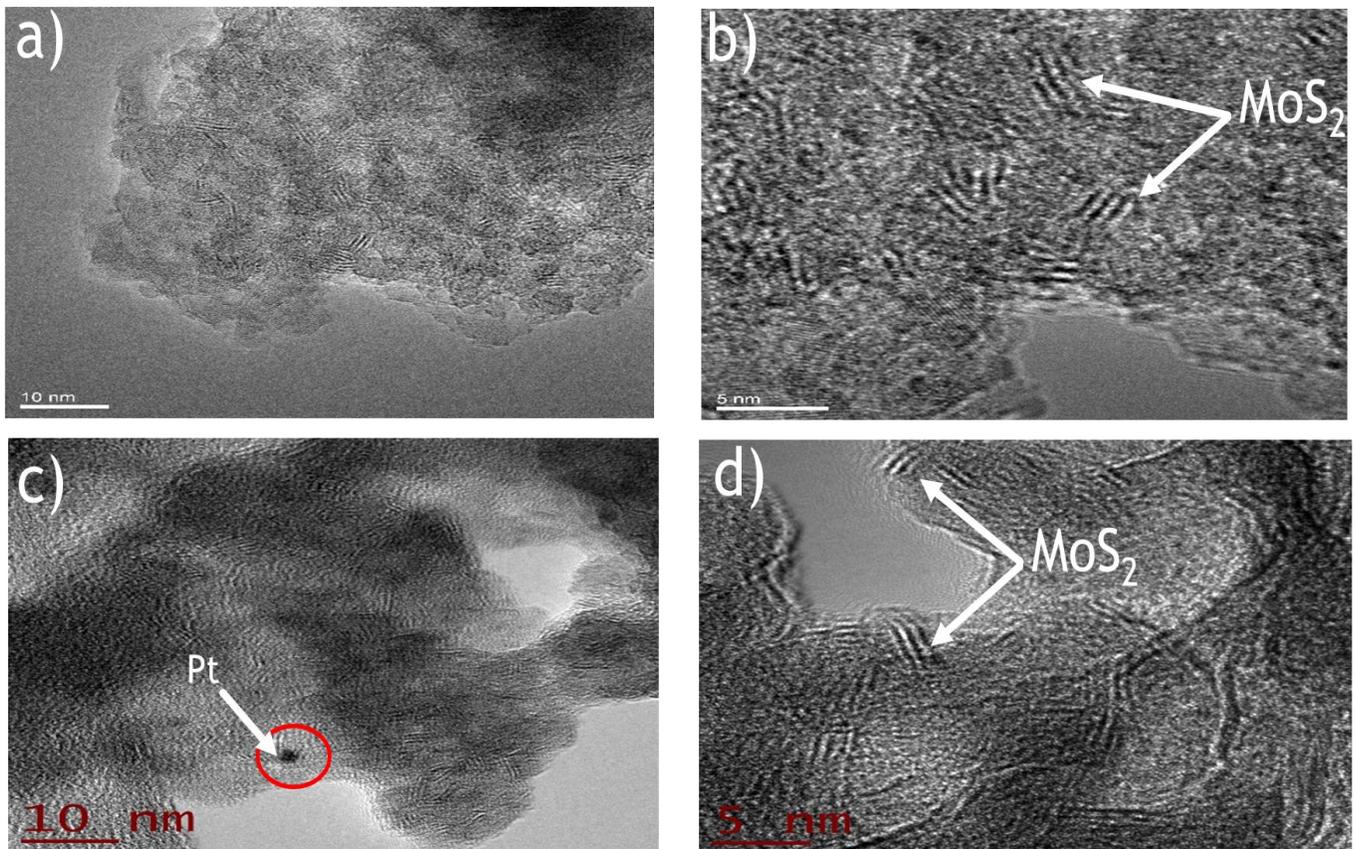


Figura 18. Micrografías de HRTEM obtenidas para los catalizadores sulfuros a) y b) CoMoS/Al₂O₃, c) y d) Pt-CoMoS/AT1.

Se puede observar en las micrografías obtenidas laminillas características del MoS₂, las cuales están distribuidas homogéneas sobre el soporte. En ambos casos se presentaron láminas de MoS₂ paralelas orientadas a los bordes con distancia interplanar de 0.62 nm según lo reportado en literatura [97]. Asimismo, se puede observar que las laminillas presentes en el catalizador CoMoS/Al₂O₃ son menos largas y tienen menor apilamiento que las presentes en Pt-CoMo/AT1. En este sentido, se realizó un análisis de estadística descriptiva para conocer la distribución de la longitud promedio de las laminillas y el número de apilamiento para los dos catalizadores analizados. A continuación, en la Figura 19 se muestran los histogramas de la distribución obtenida.

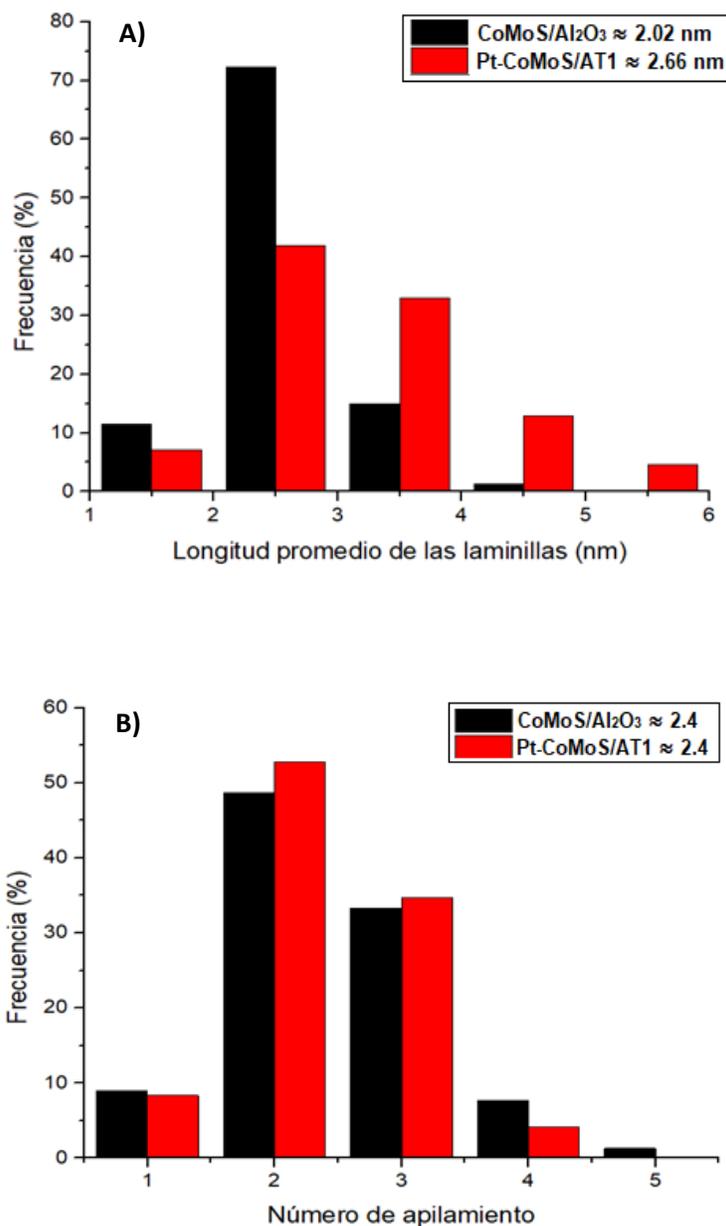


Figura 19. Histogramas de A) longitud promedio de laminillas de MoS₂ y B) número de apilamiento.

Según el histograma mostrado en la Figura 19 A), el catalizador de Pt-CoMoS/AT1 exhibió una distribución mayor de tamaño de laminillas, esta longitud va desde 1 nm hasta 5.5 nm en comparación con el catalizador de referencia CoMoS/Al₂O₃ el cual presentó laminillas de 1 a 4 nm. En este sentido, la longitud promedio de las laminillas para el catalizador con platino fue calculada de 2.66 nm, mientras que para el catalizador de referencia se obtuvo 2.02 nm. Sin embargo, para ambos catalizadores se tuvo 2.5 nm con mayor porcentaje.

Por otra parte, el promedio de apilamiento de las laminillas (Figura 19 B)) fue casi el mismo para ambos catalizadores, ≈ 2.4 nm. No obstante, el histograma muestra que los apilamientos con más porcentaje en ambos catalizadores fueron de dos laminillas. A pesar de esto se observa que el catalizador CoMoS/Al₂O₃ presenta mayor distribución de apilamiento que va desde 1 hasta 5. De acuerdo con lo anterior se podría sugerir que el catalizador Pt-CoMoS/AT1 presenta menor dispersión comparado con el catalizador soportado en Al₂O₃.

A partir de los resultados obtenidos de la longitud promedio de las laminillas se calculó los valores de molibdeno presente en los bordes y el molibdeno total, esto fue calculado a partir del modelo geométrico hexagonal propuesto por Kasztelan [98]. El desarrollo de estos cálculos puede ser consultado en el apéndice D. La Tabla 6 muestra la distribución de átomos de Mo en los bordes (Mo_e) y el molibdeno total (Mo_T), donde L_{MoS_2} es la longitud promedio de las laminillas, n es el número de enlaces.

Tabla 6. Número de átomos totales y en los bordes de los catalizadores CoMoS soportados.

<i>Catalizador</i>	$L_{MoS_2}(\text{Å})$	n	Mo_e	Mo_T	Mo_e/Mo_T
<i>CoMoS/Al₂O₃</i>	20	3	19	40	0.47
<i>Pt-CoMoS/AT1</i>	27	4	25	65	0.38

Se observa que los átomos de Mo presentes en el borde del catalizador CoMoS/Al₂O₃ es de 19 mientras que para el catalizador con contenido de platino este valor es de 25, indicando que los átomos de Mo en el borde incrementaron 1.2 veces en el catalizador Pt-CoMoS/AT1. En este sentido, el catalizador soportado en óxido mixto presenta una mayor área superficial, por lo cual presentaría mayor carga de Mo en la superficie del catalizador. No obstante, la relación entre los átomos de Mo en el borde y los totales demuestra que hay 20% menos átomos de Mo en los bordes en el catalizador de Pt-CoMoS/AT1 que el catalizador de referencia. Lo anterior, indicaría que las laminillas de MoS₂ en este catalizador crecen más, lo cual da lugar a la disminución de la cantidad de átomos de Mo en los bordes.

Por otra parte, en las micrografías mostradas anteriormente en la Figura 18, se puede observar que existe una baja dispersión del platino, obteniendo como resultado clústers de este metal (micrografía c)) indicando con esto que no existe presencia de platino en algunas zonas. Esto se comprobó realizando un análisis EDX durante el análisis de HRTEM.

5.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para evaluar la evolución de las especies sulfuros en la superficie, se realizó un análisis de XPS de alta resolución a los catalizadores con contenido de platino. Los espectros fueron realizados en la región de 222 a 244 eV en donde se ubican las energías de los electrones en los niveles de Mo. Además, en esta misma región se ubica la energía de los electrones del nivel 2s de los átomos de azufre. A continuación, en la Figura 20 se muestran los espectros XPS obtenidos para los tres catalizadores.

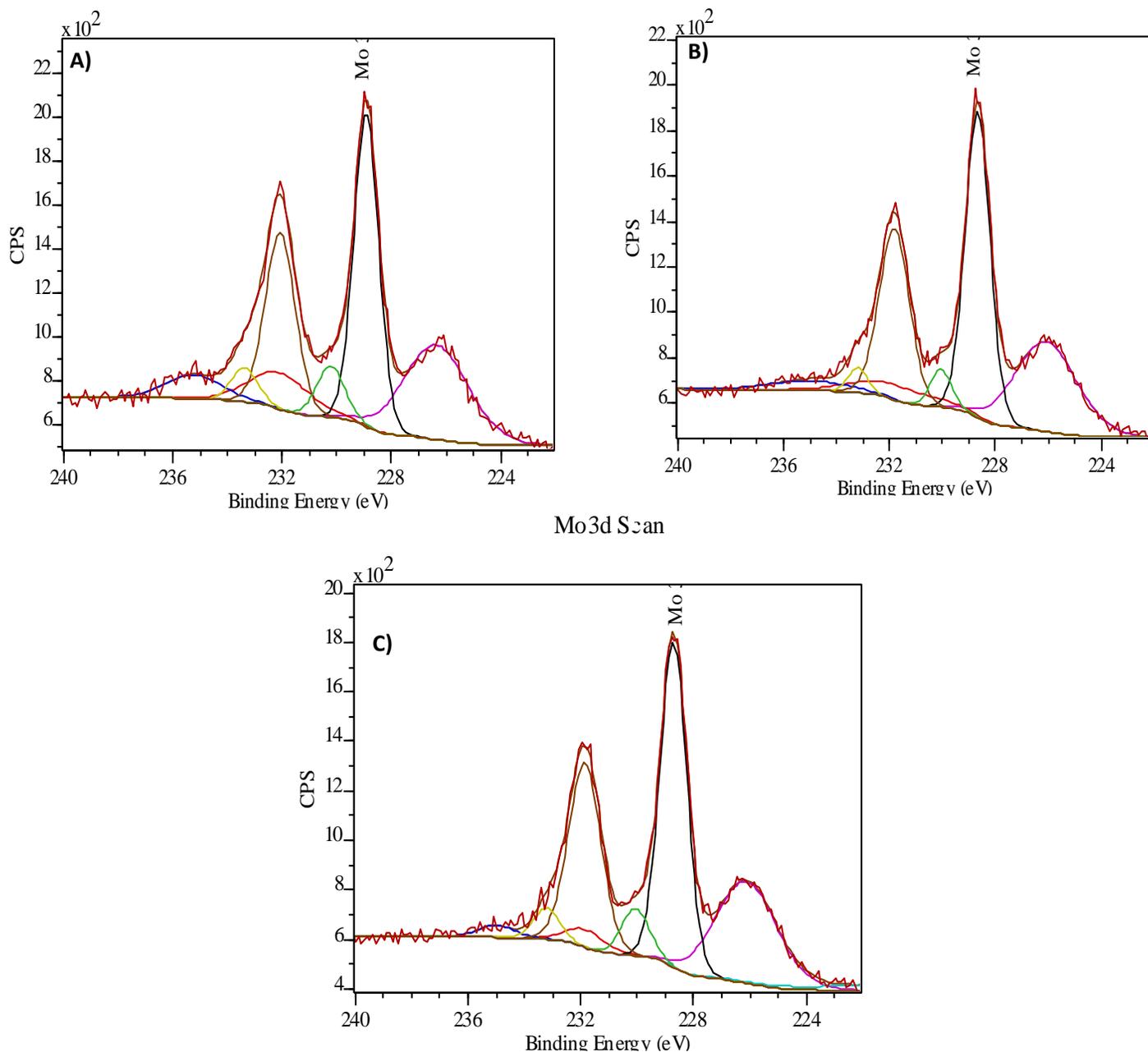


Figura 20. Espectros de XPS de Mo presente en los catalizadores sulfurados a 400°C de a) CoMo/Al₂O₃, b) Pt-CoMo/AT2 y c) Pt-CoMoS/AT1.

De la Figura 20 se puede observar que el Mo en los catalizadores presentó señales a 228.8 y 231.8 eV las cuales corresponden a las energías en los niveles Mo3d_{5/2} y Mo3d_{3/2} respectivamente, las cuales se han atribuido al Mo⁴⁺ en estado sulfuro (MoS₂) [99]. Así mismo, en todos los espectros se puede observar una señal a 226.3 eV que corresponde al S 2s. Por otra parte, se observan señales a 231.8 y 235.33 eV que se asocian con Mo3d_{5/2} y Mo3d_{3/2} respectivamente y que corresponden al Mo⁶⁺ presente en Mo en estado óxido [99]. El ajuste requirió otra contribución de un último doblete que puede ser asignado a una fase intermediaria de oxisulfuros de Mo (MoOxSy), con energías de enlace características de 230.2 y 233 eV para Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2} respectivamente tal como se sugiere en la literatura [100].

A continuación, en la Figura 21 se muestran los espectros para el platino. Debido a que la región del platino 4f se superpone con la región del Al 2p, los espectros para el platino fueron analizados en la región 4d.

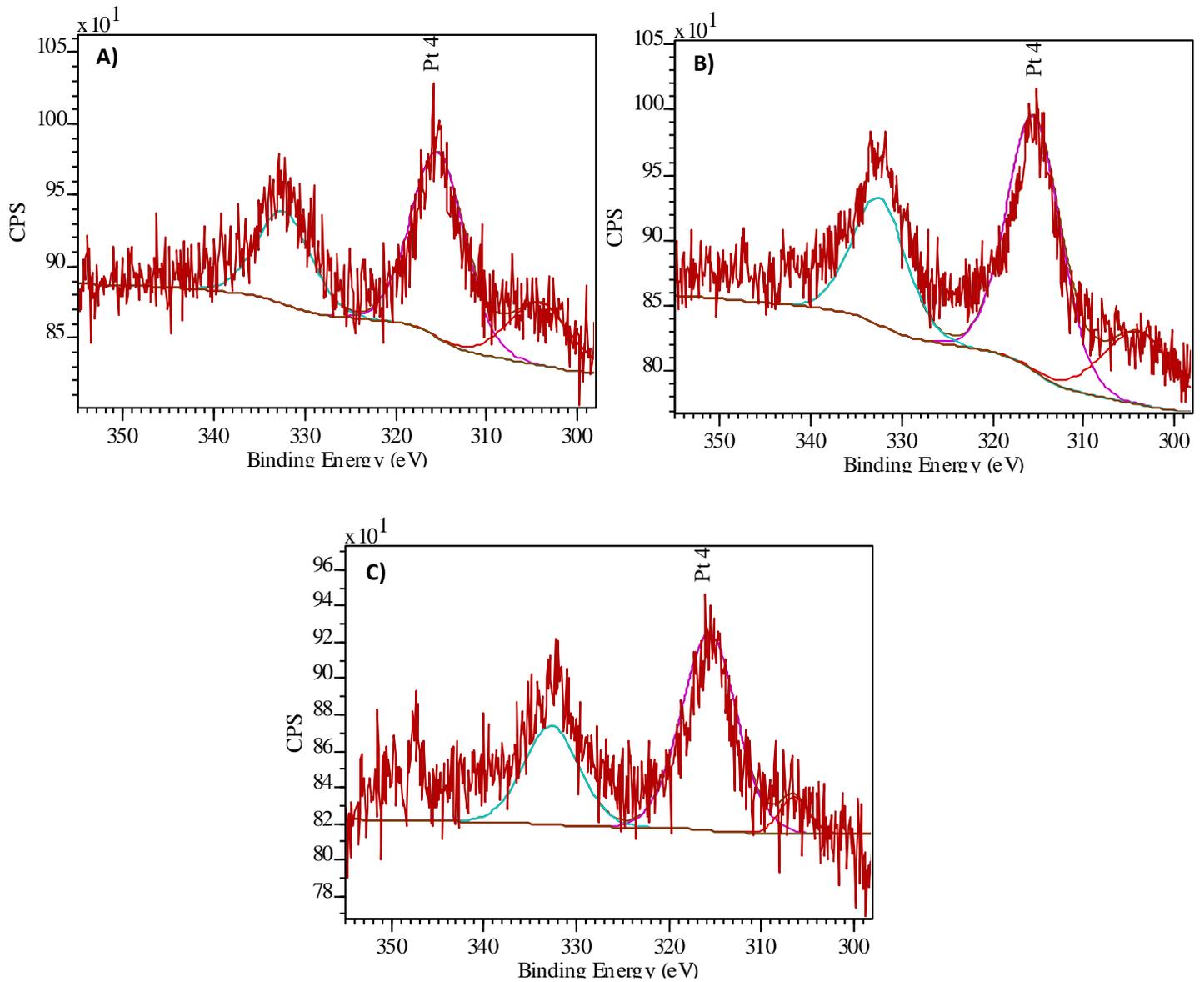


Figura 21. Espectros de XPS de Mo presente en los catalizadores sulfurados a 400°C de a) CoMo/Al₂O₃, b) Pt-CoMo/AT₂ y c) Pt-CoMoS/AT₁.

La Figura 21 muestra que el Pt los catalizadores presentó señales en 315.4 y 332.4 eV correspondientes a las energías en el nivel 4d_{5/2} y 4d_{3/2} respectivamente, las cuales pueden ser atribuidas a Pt metálico [101].

La concentración relativa para la descomposición de las especies en estado sulfuro de cada catalizador, se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis cuantitativo XPS de catalizadores de Pt-CoMoS soportados en el nivel Mo 3d.

Catalizador	MoS ₂	MoOxSy	MoO ₃
Pt-CoMoS/Al ₂ O ₃	60.02	12.27	18.71
Pt-CoMoS/AT2	79.29	7.99	12.72
Pt-CoMoS/AT1	81.95	11.74	6.31

En la Tabla 7, se puede observar que la muestra soportada en AT1 mostró una sulfuración del Mo 3.2 % y 27 % mayor comparada con los catalizadores soportados en AT2 y Al₂O₃ respectivamente. Por su parte, el azufre presente en ambos catalizadores presentó la señal atribuida al azufre S²⁻ que se ha asociado con el Mo en forma de MoS₂ [102]. Además, todos los catalizadores presentaron una fase intermedia de oxisulfuros de Mo (MoOxSy).

En la Tabla 8 se muestran las relaciones atómicas de los elementos presentes en los catalizadores sulfurados. En este sentido, es necesario para el análisis atómico recordar las cargas nominales utilizadas para cada uno de los catalizadores, las cuales son Co/(Co+Mo) = 0.3 para catalizadores soportados en alúmina y 0.2 para catalizadores soportados en óxidos mixtos. Para el caso de los catalizadores con platino, se tuvo una carga nominal de Pt/(Pt+Mo) = 0.087. A continuación, en la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de las relaciones atómicas para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Tabla 8. Relaciones atómicas de los elementos presentes en catalizadores sulfurados a 400°C.

Catalizador	(Co+Mo)/S	Mo/S	Co/S	(Pt+Co+Mo)/S	Co/(Co+Mo)	Pt/(Pt+Mo)
CoMo/Al ₂ O ₃	3.1	2.5	0.60	N/A	0.20	N/A
CoMo/AT2	2.9	2.6	0.30	N/A	0.10	N/A
Pt-CoMo/Al ₂ O ₃	2.9	2.5	0.50	3.20	0.16	0.105
Pt-CoMo/AT2	3.0	2.7	0.35	3.42	0.11	0.138
Pt-CoMo/AT1	2.8	2.5	0.30	3.32	0.11	0.174

Los análisis de las relaciones atómicas por XPS muestran que la relación (Co+Mo)/S difiere muy poco entre un catalizador y otro, lo cual indica que no existe un cambio en el grado de sulfuración. En este sentido, se observa en la relación Pt+Co+Mo/S que son prácticamente similares a cuando no se tiene el platino, esto indicaría que el platino no modifica el grado de sulfuración de los catalizadores, por lo cual se podría dar un indicio de que el platino no se encuentra en su estado sulfurado.

Por otra parte, en la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ se puede observar que en todos los catalizadores es menor a la nominal, esto significa que hay menos cobalto en la superficie del catalizador, lo cual indicaría la existencia de mayor cantidad de especies de cobalto interactuando con el soporte, tales como, aluminatos. Adicionalmente, al comparar la relación nominal de $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Co}+\text{Mo})$, se puede observar que en los tres catalizadores existe un aumento de esta relación, indicando la presencia de mayores cantidades de platino en la superficie del catalizador. No obstante, para el caso del catalizador Pt-CoMoS/AT1 esta relación es 1.7 veces mayor que el soportado en Al_2O_3 , mientras que el catalizador soportado en AT2 es 1.3 veces para el caso comparado con el catalizador soportado en Al_2O_3 , esto indica que hay mayor cantidad de platino en la superficie en el catalizador de Pt-CoMo/AT1. Esto indicaría que se tiene una menor dispersión de platino en este catalizador y se puede encontrar clústers de platino en la superficie, esto concuerda con los resultados obtenidos en HRTEM, los cuales para este catalizador indican en algunas zonas no existe presencia de platino, sin embargo, en otras hay una gran cantidad de este metal.

Capítulo VI

Evaluación catalítica

6. Evaluación Catalítica

6.1. Evaluación Catalítica de Catalizadores CoMo soportados

Para fines prácticos, a continuación, en la Figura 22 se muestra nuevamente el esquema de reacción para la HDO de guayacol.

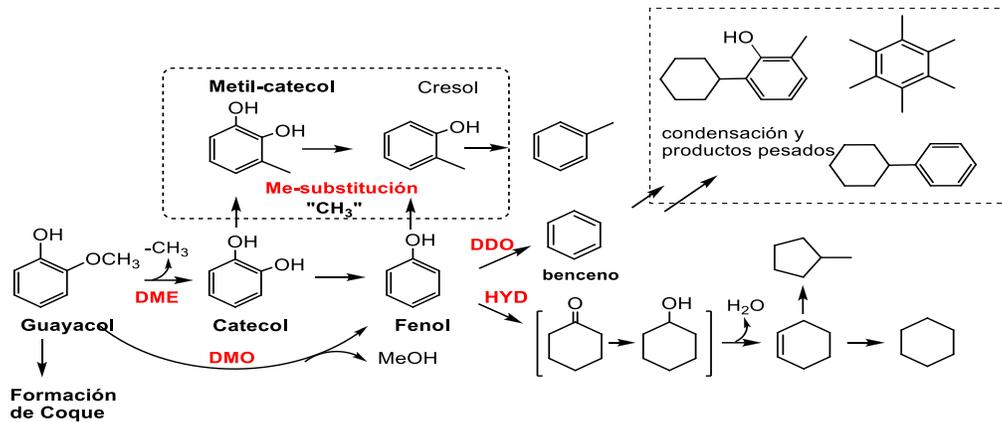


Figura 22. Esquema de reacción de HDO de guayacol sobre catalizador CoMoS/Al₂O₃.

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior, los resultados obtenidos de las evaluaciones catalíticas en HDO se muestran a continuación en la Tabla 9:

Tabla 9. Velocidad mol de guayacol desaparecido/átomo de metal-segundo a 800 psi y 320°C.

<i>Catalizador</i>	<i>r_{ox}10⁻²⁵</i> <i>(mol/atMetal.s)</i>	<i>Fenol/Catecol</i>	<i>%HDO</i>
<i>CoMo/Al₂O₃</i>	3.3	9.6	9
<i>CoMo/AT2</i>	5.3	13.6	8
<i>CoMo/AT1</i>	2.0	2.3	7
<i>Pt-CoMo/Al₂O₃</i>	0.1	3.0	13
<i>Pt-CoMo/AT2</i>	5.3	1.7	36
<i>Pt-CoMo/AT1</i>	8.6	5	15

Se puede observar que al adicionar titanía al soporte la actividad catalítica aumenta significativamente, para el caso del catalizador de CoMo/AT2 su actividad es 1.6 veces mayor comparado con el catalizador soportado en Al₂O₃, así mismo se puede observar que ambos catalizadores favorecen la formación de fenol como producto primario, esto indica que en ambos catalizadores ocurre mayoritariamente una desmetoxilación del grupo metoxi del guayacol, para posteriormente ser desoxigenado. No obstante, para el caso del catalizador con mayor contenido de TiO₂ (CoMo/AT1) se puede observar

una significativa disminución de la actividad, siendo 0.6 veces menor comparado con el catalizador soportado en alúmina. Por otra parte, para los tres catalizadores se tienen rendimientos relativamente bajos hacia HDO siendo todos menores al 10%. En contraste con lo anterior, la disminución de la actividad para el catalizador CoMo/AT1 puede ser atribuido a la disminución de especies octaédricas presentes en el catalizador, comparado con los catalizadores soportados en Al_2O_3 y AT2.

En este sentido, a los catalizadores se les agregó Pt como aditivo con una carga de 1% en peso, se puede observar que al adicionar Pt al catalizador soportado en Al_2O_3 , la actividad disminuye significativamente siendo 33 veces menor comparado con su respectivo catalizador sin Pt, asimismo se observa que el catalizador Pt-CoMo/AT2 no cambia su actividad comparado con el CoMo/AT2, sin embargo, la selectividad hacia productos de HDO aumenta significativamente de 8 a 36%. No obstante, al adicionar platino al catalizador soportado en AT1, la actividad incrementa significativamente siendo 4.3 veces mayor la actividad del catalizador Pt-CoMo/AT1 comparado con CoMo/AT1, asimismo se observa un incremento en la selectividad hacia HDO de casi el doble.

Adicionalmente, los productos de reacción fueron analizados para observar la selectividad de los materiales sintetizados, en la Figura 23 se muestra una gráfica típica de rendimiento contra conversión para los catalizadores CoMoS/AT1 y Pt-CoMoS/AT1, la distribución de rendimientos para las reacciones restantes se muestran en el apéndice E.

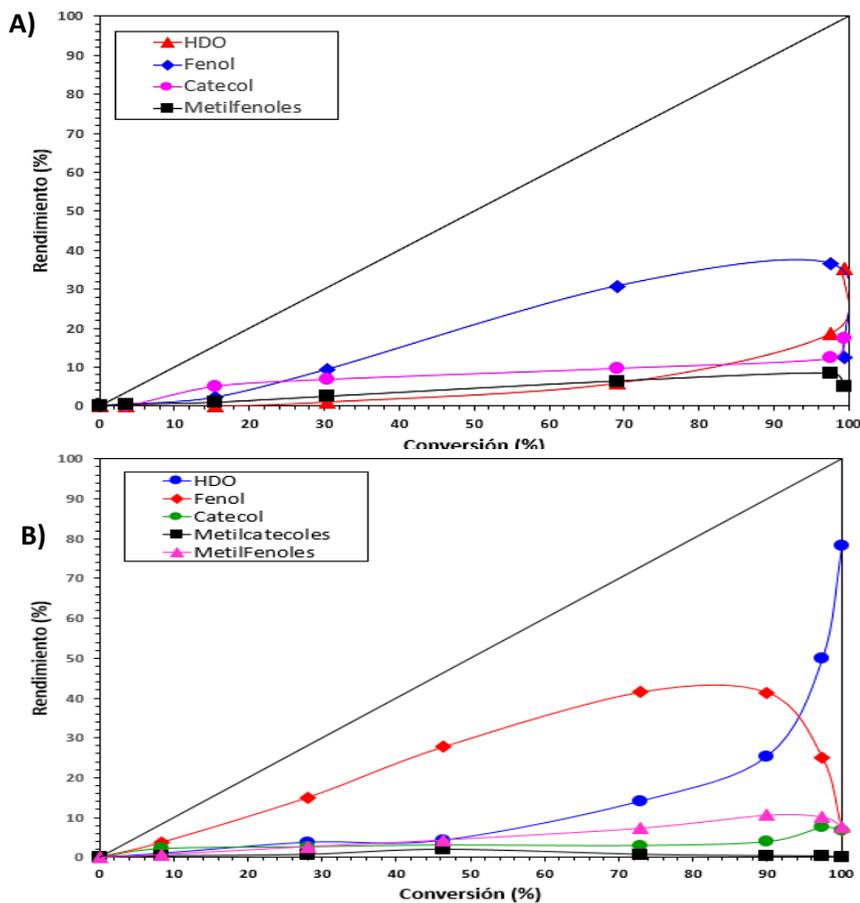


Figura 23. Rendimiento de productos vs conversión a 800 psi y 320°C. A) CoMoS/AT1, B) Pt-CoMoS/AT1.

Se puede observar para ambos catalizadores el producto principal primario es el fenol, lo cual indica que existe una desmetoxilación del grupo metoxi del guayacol para dar como producto fenol. No obstante, se observa que el catalizador en ausencia de platino tiene una mayor producción de catecol a bajas conversiones (<20%), lo cual indica que existe una desmetilación para producir catecol y posteriormente se desoxigena para producir fenol. Así mismo, se puede observar en estos catalizadores la producción de metilcatecoles es marginal, sin embargo, para el caso de metilfenoles en ambos casos se tiene una producción de aproximadamente 10% a altas conversiones, lo cual indica que ocurre una desoxigenación parcial en el grupo metoxi del guayacol para dar como producto metilfenoles, los cuales posteriormente son desmetilados para producir fenol.

Por otra parte, se observa que al adicionar platino la producción de productos desoxigenados incrementa, a continuación, en la Figura 24 se analizan los principales productos de HDO obtenidos durante cada una de las reacciones:

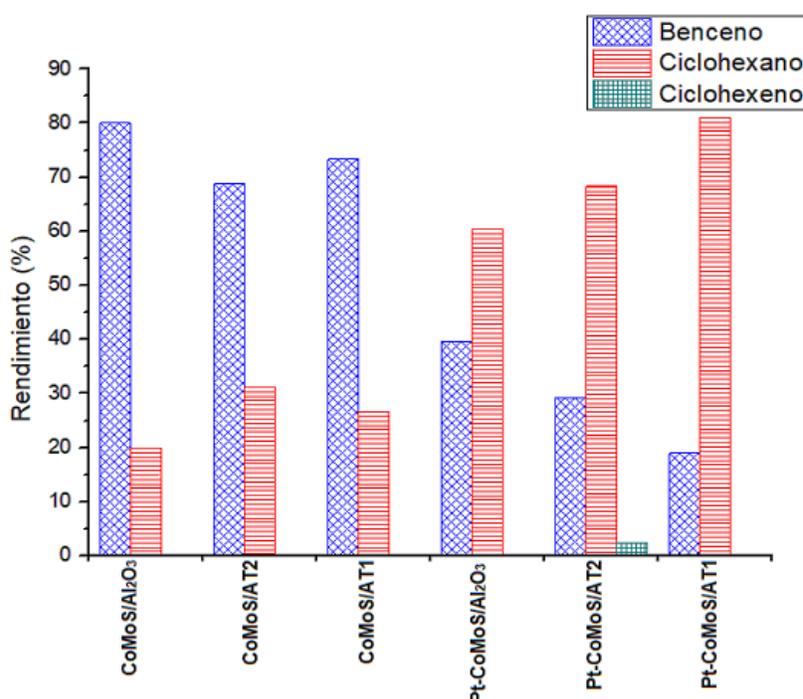


Figura 24. Distribución de productos de HDO a 1 hora de reacción.

En la Figura 24 se observa para el caso de los catalizadores sin platino el producto principal es benceno, mientras que se tiene una producción muy baja de ciclohexano, lo cual indica que ocurre primero la hidrogenólisis de los enlaces C-O para producir benceno. La hidrogenólisis consiste en el rompimiento del enlace C-O mediante H₂ para formar enlaces C-H y H-O. No obstante, para el caso de los catalizadores con platino, se observa un cambio en la selectividad, teniendo como principal producto de HDO ciclohexano, lo cual indica que primero ocurre la hidrogenación del anillo aromático seguido de la deshidratación formando un enlace C=C y se rehidrogena el doble enlace para formar ciclohexano.

El cambio en la selectividad al adicionar platino puede ser atribuido a un efecto spillover provocado por el platino en la superficie, este efecto tiene lugar con la presencia de un soporte reducible como el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, en donde la titania se puede reducir parcialmente, en este caso el hidrógeno es quimisorbido en las partículas de platino haciendo que el hidrógeno se disocie (spillover primario). Posteriormente los átomos de hidrógeno migran de la superficie del platino a la superficie del soporte TiO_2 [103]. A continuación, en la Figura 25 se muestra un diagrama del efecto spillover anteriormente descrito.

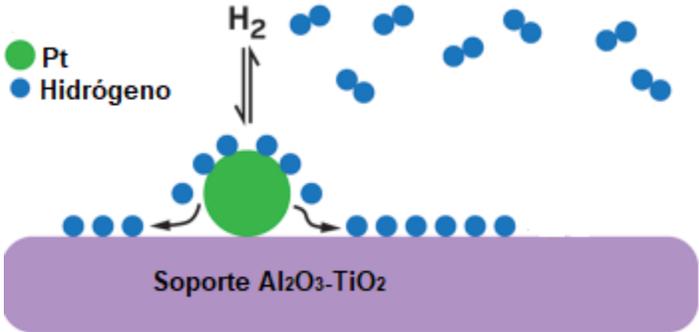


Figura 25. Diagrama de efecto spillover de hidrógeno ocurrido en presencia de Pt/TiO_2 .

Capítulo VII

Discusión

7. Discusión

El análisis DRS-UV vis permitió observar un desplazamiento de las bandas de Mo hacia el visible a partir del aumento del contenido de titania. Sin embargo, al tener un mayor contenido de titania condujo a una disminución significativa en la actividad, esto se puede observar de una manera más simplificada en la Figura 26 obtenida a partir de la descomposición realizada de los datos obtenidos de TPR.

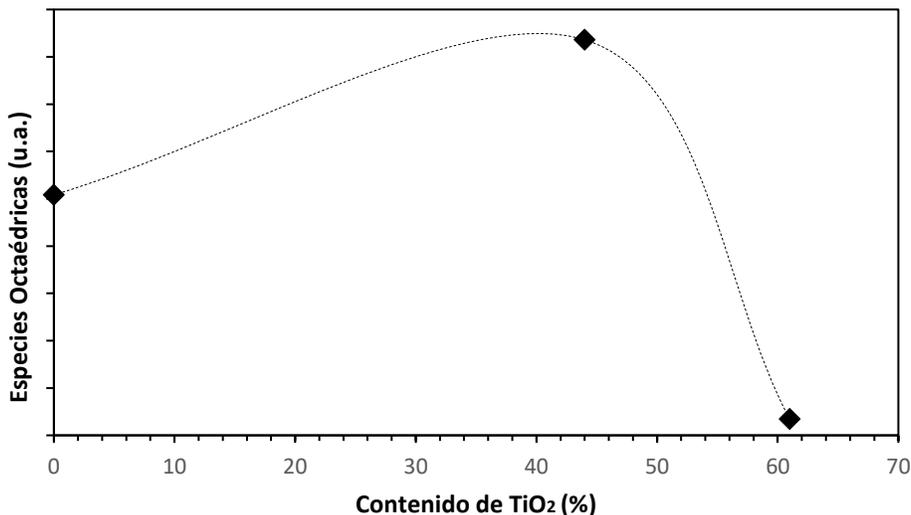


Figura 26. Relación especies octaédricas ($Co^{Oh}+Mo^{Oh}$) vs contenido de titania.

En la Figura 26, se observa claramente una disminución de aproximadamente el 28% de especies octaédricas de Co y Mo ($Co^{Oh}+Mo^{Oh}$) para el catalizador con mayor contenido de titania. En contraste con DRS-UV vis, en esta técnica se observó un desplazamiento de las bandas hacia el visible atribuyéndose a un aumento de las especies octaédricas de Co^{2+} . En este sentido, la disminución de la actividad en el catalizador CoMo/AT1 puede ser correlacionada con la disminución significativa de especies octaédricas ($Co^{Oh}+Mo^{Oh}$) comparadas con las presentes en los catalizadores soportados en Al_2O_3 y AT1. Esto sucede debido a que, hay mayor presencia de especies que son más difíciles de reducir y que interactúan más fuertemente con el soporte.

En este sentido, al adicionar platino a los catalizadores CoMoS, se pudo observar un aumento en la actividad del catalizador con mayor contenido de titania (Pt-CoMoS/AT1), asimismo, hubo un decaimiento de la actividad en el catalizador soportado en Al_2O_3 . A continuación en la Figura 27 se muestra una gráfica comparativa de los resultados de la evaluación catalítica para observar más claramente el efecto del platino.

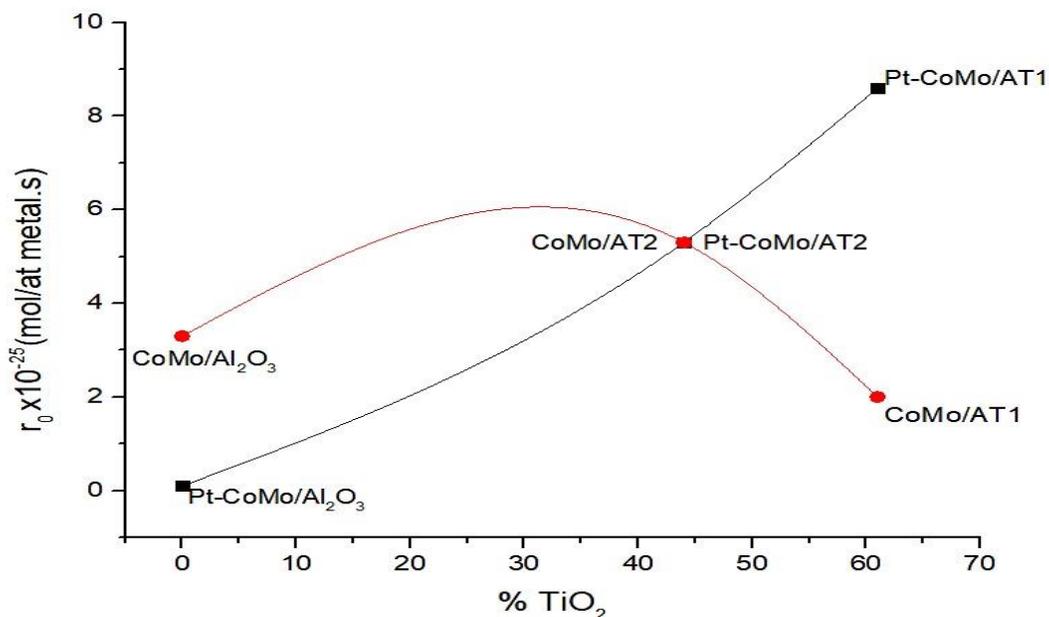


Figura 27. Comparación de resultados de evaluación catalítica.

En la gráfica se muestran los catalizadores evaluados sin presencia de platino, como se mencionó anteriormente, al adicionar TiO₂ al catalizador de alúmina la actividad aumenta significativamente. Sin embargo, al tener en el soporte mayor presencia de TiO₂ la actividad disminuye. No obstante, al adicionar platino se observa una menor actividad para el catalizador soportado en Al₂O₃, mientras que para el catalizador soportado en AT2 se mantiene la misma actividad, pero se obtuvo una mayor cantidad de productos de HDO, lo cual se discutirá más adelante. Así al adicionar platino en el catalizador soportado en AT1 se hubo un aumento significativo en la actividad. En este sentido, la disminución de la actividad en el catalizador soportado en alúmina puede ser atribuido a que el platino en presencia de CoMoS no tiene una buena tiotolerancia al azufre, esto ha sido explicado en la literatura por Yoshimura y col. [47] en donde estudiaron la tiotolerancia de los metales nobles, variando diferentes parámetros de síntesis y condiciones de operación, obteniendo como resultado que es posible aumentar la tiotolerancia de los metales nobles por medio de la modificación del soporte. Así, al adicionar TiO₂ al soporte, se puede observar un efecto positivo en la actividad catalítica, esto podría atribuirse a interacciones electrónicas entre el TiO₂ y los átomos de platino. En este sentido, se ha reportado que catalizadores de Pt soportados en titanía existe una transferencia de electrones del Ti³⁺ a los átomos de platino [104], haciendo con esto que sea más tiotolerante el metal precioso [47]. Sin embargo, es necesario realizar más investigaciones sobre las interacciones electrónicas en este sistema para poder afirmar lo anterior.

Por otra parte, se observó que la selectividad en los catalizadores CoMoS soportados es principalmente hacia la ruta de desoxigenación directa, teniendo como principal producto de reacción benceno, mientras que para los catalizadores con presencia de platino muestran un cambio de selectividad favoreciendo principalmente la ruta de hidrogenación, obteniendo como principal producto de reacción ciclohexano. A continuación, en la Figura 28 se muestra la ruta de reacción propuesta para los catalizadores evaluados.

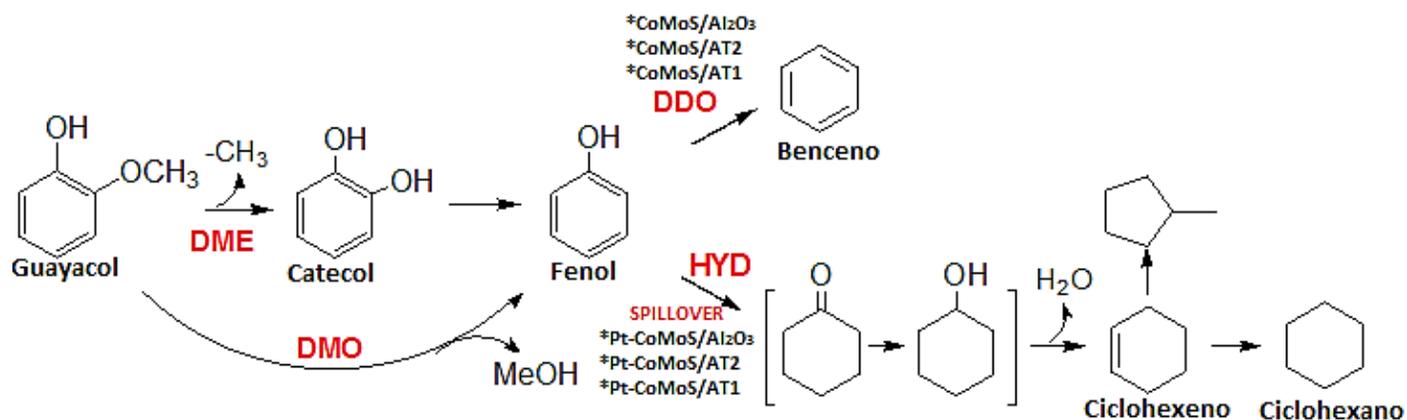


Figura 28. Distribución de productos de HDO, adaptado de [19].

Asimismo, se observó que en todos los catalizadores evaluados coexisten productos de ambas rutas de reacción tanto de DDO como HYD. En este sentido, se puede atribuir el cambio de selectividad a un efecto spillover que ocurre al tener la presencia de platino, ocasionando que al estar en contacto con hidrógeno el platino disocia el hidrógeno bimolecular ocurriendo una transferencia hacia la titania para que posteriormente el hidrógeno de los grupos OH de la titania cedan un H⁺ para nuevamente formar hidrógeno molecular, el cual reacciona con los grupos metoxi e hidroxilo del guayacol.

Así mismo, el aumento de actividad y cambio de selectividad en los catalizadores con presencia de óxidos mixtos y platino puede ser explicada a partir de los resultados obtenidos en XPS, en donde se analizaron cada uno de los catalizadores estudiados en donde las cargas nominales utilizadas para cada uno de los catalizadores fueron Co/(Co+Mo) = 0.3 para catalizadores soportados en alúmina y 0.2 para catalizadores soportados en óxidos mixtos. Para el caso de los catalizadores con platino, se tuvo una carga nominal de Pt/(Pt+Mo) = 0.087.

Los análisis por XPS mostraron que el grado de sulfuración no cambia entre un catalizador y otro, debido a que se observó que la relación (Pt+Co+Mo)/S es prácticamente la misma a cuando no se tiene el platino, esto indica que el platino no modifica el grado de sulfuración de los catalizadores, por lo cual se podría dar un indicio de que el platino no se encuentra en su estado sulfurado.

Adicionalmente, al comparar la relación de Pt/(Pt+Mo), existe un aumento de esta relación comparado con el valor nominal, indicando la presencia de mayores cantidades de platino en la superficie del catalizador. No obstante, para el caso del catalizador Pt-CoMoS/AT1 esta relación es 1.3 veces mayor que el soportado en AT2 y 1.6 veces para el caso comparado con el catalizador soportado en Al₂O₃, esto indica que el catalizador que presenta mayor cantidad de platino en la superficie es el Pt-CoMo/AT1. A continuación en la Figura 29 se muestra una gráfica comparativa de la actividad catalítica contra la relación Pt/(Pt+Mo) para observar el efecto de la cantidad del platino en la superficie en la actividad catalítica.

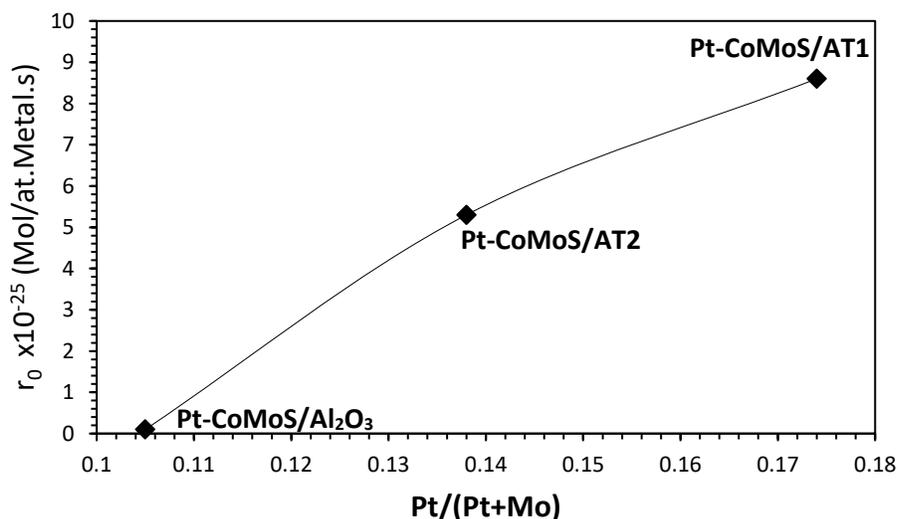


Figura 29. Gráfica comparativa de velocidad de reacción vs Pt/(Pt+Mo) obtenida a partir de XPS.

Esto indicaría que se tiene una menor dispersión de platino en este catalizador y se puede encontrar clústers de platino en la superficie, esto concuerda con los resultados obtenidos en HRTEM, los cuales para este catalizador indican que en algunas zonas no existe presencia de platino, sin embargo, en otras hay una gran cantidad de este metal, esto se comprobó por medio de un análisis EDX durante el análisis HRTEM.

Finalmente, con los resultados de HRTEM para el catalizador más activo Pt-CoMoS/AT1 se observó que existe una menor dispersión de las laminillas de MoS₂ debido a que la relación entre los átomos de Mo en el borde y los totales demuestra que hay 20% menos átomos de Mo en el catalizador de Pt-CoMoS/AT1 que el catalizador de referencia. Lo anterior, indicaría que las laminillas de MoS₂ en este catalizador crecen más, lo cual da lugar a la disminución de la cantidad de átomos de Mo en los bordes.

Capítulo VIII

Conclusiones y perspectivas a futuro

8. Conclusiones y perspectivas a futuro

8.1. Conclusiones

Los análisis de TPR de los catalizadores en estado óxido, mostraron que la cantidad de especies octaédricas aumentan cuando es agregada TiO_2 en bajas cantidades con respecto al catalizador soportado en Al_2O_3 . No obstante, al tener una relación con mayor contenido de TiO_2 que Al_2O_3 se tiene mayor cantidad de especies difíciles de reducir comparado con el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, generando esto una baja actividad catalítica del catalizador $\text{CoMoS}/\text{AT1}$.

Al adicionar platino a los catalizadores, la actividad incrementó para el catalizador con mayor contenido de TiO_2 y disminuyó para el catalizador soportado en Al_2O_3 , esto se atribuyó a la existencia de una mayor tiotolerancia por parte de los catalizadores con contenido de TiO_2 , debido a una posible interacción electrónica entre el platino y la titania.

Así mismo, se encontró que la selectividad hacia productos de HDO incrementó en los catalizadores de $\text{Pt-CoMoS}/\text{AT}$, esto puede ser atribuido a la presencia de clústers de Pt en la superficie del catalizador.

Además, los catalizadores con presencia de platino favorecen la ruta de hidrogenación, obteniendo como principal producto de reacción ciclohexano, mientras que para los catalizadores sin Pt se favorecen la ruta de DDO, este cambio de selectividad es atribuido a un posible efecto spillover generado por los clústers de Pt sobre la superficie del catalizador.

Por otra parte, con la caracterización por HRTEM se observó que existe una baja dispersión de las laminillas de MoS_2 para el catalizador con presencia de Pt, indicando que se tienen laminillas más largas, dando lugar a una disminución de la cantidad de átomos de Mo en los bordes.

En este sentido, el análisis por XPS demostró que el grado de sulfuración no se ve afectado con la presencia de Pt, indicando que este metal no se encuentra en su estado sulfurado, asimismo, se encontró que existe una gran cantidad de platino en la superficie del catalizador, lo cual indica que el Pt se encuentra únicamente segregado. Así, el catalizador de $\text{Pt-CoMoS}/\text{AT1}$ fue el más activo debido a la gran cantidad de Pt que posee en su superficie.

Se logró diseñar un catalizador altamente activo y selectivo hacia productos desoxigenados, el cual podría ser escalado para su uso en la producción de biocombustibles a partir de bioaceites para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero provocadas por el uso de combustibles fósiles.

8.2. Perspectivas a futuro

Debido a que la presencia de platino en catalizadores CoMoS soportados en óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 tuvo un efecto favorable en la actividad y selectividad, resulta de gran interés investigar acerca de los efectos de la carga de Pt sobre el catalizador CoMoS/AT , por lo cual se propone realizar variaciones en la cantidad de este metal. Asimismo, la tolerancia al azufre podría verse modificada al aumentar o disminuir la carga de platino, en este sentido, sería de interés evaluar la desactivación del catalizador a diferentes cargas de metal.

Por otra parte, es bien sabido que existe desactivación de los catalizadores sulfuros, si estos no se encuentran en una corriente constante de azufre que regenere los sitios activos, así resulta una buena opción evaluar el efecto de un agente sulfurante y la posible desactivación del platino en presencia de este agente.

Asimismo, este tipo de materiales podrían ser utilizados posteriormente en el co-procesamiento con crudo, así resulta indispensable el estudio en reacciones competitivas de HDS o bien en presencia de moléculas azufradas para conocer la influencia de estos compuestos en la actividad de los materiales.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] M. Chadha, "CleanTechnica," 15 April 2015. [Online]. Available: <https://cleantechnica.com/2015/04/03/mexico-cuts-renewable-energy-target-2018/>.
- [2] R. Guerrero and G. Marrero, *Clasificación de Biocombustibles*, Madrid, 2010.
- [3] A. Guarnizo-Franco, P. Martínez-Yépes and H. Valencia-Sánchez, "Pretratamientos de la celulosa y biomasa para la sacarificación," *Scientia et Technica*, pp. 285-289, 2009.
- [4] T. Milne, R. Evans and N. Abatzoglou, "Biomass gasifier tars: their nature, formation and conversion, Report Nº NREL/TP-570-25357," National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1998.
- [5] D. Klass, "Biomass for renewable energy, fuels and chemicals," Academic Press, San Diego, 1998.
- [6] A. Oasmaa and S. Czernik, "Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users," *Energy & Fuels*, pp. 914-921, 1999.
- [7] E. Furimisky, "Hydroprocessing challenges in biofuels production," *Catalysis Today*, pp. 13-56, 2013.
- [8] P. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. Jensen, K. Knudsen and A. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels," *Applied Catalysis A: General*, pp. 1-19, 2011.
- [9] S. Bezerigianni, "Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production," in *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels-Conversion Techniques*, Greece, INTECH, 2013, pp. 299-326.
- [10] N. Gouveia, T. Korobkova and S. Kiseleva, "Use of biomass for producing liquid fuel: current state and innovations," *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, pp. 36:269-274, 2009.
- [11] S. Beis, Ö. Onay and Ö. Kockar, "Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions," *Renewable Energy*, pp. 21-32, 2002.
- [12] R. Mariangeli, T. Marker, J. Petri, T. Kalnes, M. McCall, D. Mackowiak and B. Jerosky, "Opportunities for biorenewables in oil refineries," Department of Energy Final Technical Report, U.S., 2005.
- [13] D. Elliot, "Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils," *Energy & Fuels*, pp. 1792-1815, 2007.
- [14] D. Elliot and G. Neuenschwander, "Liquid fuels by low-severity hydrotreating of biocrude," *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, pp. 611-621, 1996.
- [15] E. Furimisky, "Catalytic Hydrodeoxygenation," *Applied Catalysis A: General*, pp. 147-190, 2000.
- [16] A. Bridgwater, "Catalysis in thermal biomass conversion," *Applied Catalysis A: General*, pp. 5-47, 1994.
- [17] M. Girgis and B. Gates, "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing,"

Industrial & Engineering Chemistry Research, pp. 2021-2058, 1991.

- [18] V. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev and C. Geantet, "Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 239-245, 2011.
- [19] X. Zhu, L. Lobban, R. Mallinson and D. Resasco, "Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over Pt/HBeta catalysts," *Journal of Catalysis*, pp. 21-29, 2011.
- [20] C. Sepúlveda, K. Leiva, R. García, L. Radovic, I. Ghampson, W. DeSisto, J. Fierro and N. Escalona, "Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons," *Catalysis Today*, pp. 232-239, 2011.
- [21] M. Bykova, D. Ermakov, V. Kaichev, O. Bulavchenko, A. Saraev, M. Lebedev and V. Yakovlev, "Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 113-114, 296-307, 2012.
- [22] T. Viljava and A. Krause, "Hydrotreating of compounds and mixtures of compounds having mercapto and hydroxyl groups," *Surface Science and Catalysis*, pp. 343-352, 1997.
- [23] O. Senol, T. Viljava and A. Krause, "Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts: The effect of water," *Catalysis Today*, pp. 186-189, 2005.
- [24] R. Candia, J. Sorensen, N. Villadsen, B. Topsøe, H. Clausen and H. Topsøe, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, Belgique*, 1984.
- [25] H. Topsøe, B. Clausen and F. Massot, *Hydrotreating catalysis: Science and Technology*, Berlin, Alemania: Springer, 1996.
- [26] H. Topsøe, B. Clausen and F. Massoth, *Hydrotreating catalysis*, Berlin: Springer Verlag, 1996.
- [27] M. Brorson, A. Carlsson and H. Topsøe, "The morphology of MoS₂, WS₂, Co-Mo-S, Ni-Mo-S and Ni-W-S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-STEM," *Catalysis Today*, pp. 31-36, 2007.
- [28] R. Chianelli, G. Berhault and B. Torres, "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application," *Catalysis Today*, pp. 275-286, 2009.
- [29] A. Walton, J. Lauritsen, H. Topsøe and F. Besenbacher, "MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy," *Journal of Catalysis*, pp. 306-318, 2013.
- [30] Y. Romero, F. Richard and S. Brunet, "Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 213-223, 2010.
- [31] Y. Romero, F. Richard and S. Brunet, "Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts. Promoting effect and reaction mechanism," *Applied Catalysis B*, pp. 213-223,

2010.

- [32] E. Laurent and B. Delmon, "Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes," *Applied Catalysis A: General*, pp. 77-96, 1994.
- [33] F. Massoth, P. Politzer, M. Concha, J. Murray, J. Jakowski and J. Simons, "Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties," *Journal of Physics and Chemistry B*, pp. 14283-14291, 2006.
- [34] B. Yoosuk, D. Tummantong and P. Prasassarakich, "Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation," *Fuel*, pp. 246-252, 2012.
- [35] G. Smith and F. Notheisz, "Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry," Academic Press, San Diego, 1999.
- [36] D. Elliot, G. Neuenschwander, T. Hart, J. Hu, A. Solana and C. Cao, "Liquid fuels by lowseverity hydrotreating of biocrude," in *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Newbury, CPL Press, 2006, pp. 1536-1546.
- [37] C. Lee, J. Yoon, Y.-W. Suh, J.-W. Choi, J.-M. Ha, D. Suh and Y.-K. Park, "Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol," *Catalysis Communications*, pp. 54-58, 2012.
- [38] A. Gutiérrez, R. Kaila, M. Honkela, R. Sioor and A. Krause, "Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts," *Catalysis Today*, pp. 239-246, 2009.
- [39] A. Centeno, R. Maggi and B. Delmon, "Use of noble metals in hydrodeoxygenation reactions," *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 77-84, 1999.
- [40] C. Zhao, J. He, A. Lemonidou, X. Li and J. Lercher, "Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes," *Journal of Catalysis*, pp. 8-16, 2011.
- [41] B. Dhandapani, T. St. Calir and S. Oyama, "Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide," *Applied Catalysis A: General*, pp. 219-228, 2001.
- [42] M. Mendes, O. Santos, E. Jordao and A. Silva, "Hydrodeoxygenation of oleic acid over ruthenium catalysts," *Applied Catalysis A: General*, pp. 253-262, 2001.
- [43] R. Pestman, R. Koster, J. Pieterse and V. Poneo, "Reactions of Carboxylic Acids on Oxides: 1. Selective Hydrogenation of Acetic Acid to Acetaldehyde," *Journal of Catalysis*, pp. 255-264, 1997.
- [44] A. Ardiyanti, A. Gutiérrez, M. Honkela, A. Krause and H. Heeres, "Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts," *Applied Catalysis A: General*, pp. 56-66, 2011.
- [45] M. Zanuttini, C. Lago, C. Querini and M. Peralta, "Deoxygenation of m-cresol on Pt/Al₂O₃ catalysts," *Catalysis Today*, pp. 9-17, 2013.

- [46] J. Wildschut, F. Mahfud, R. Venderbosch and H. Heeres, "Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 10324-10334, 2009.
- [47] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita and T. Kameoka, "Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment," *Applied Catalysis A: General*, pp. 152-171, 2007.
- [48] A. Stakheev and L. Kustov, "Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s," *Applied Catalysis A: General*, pp. 3-35, 1999.
- [49] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E. Qian and T. Kabe, "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metals catalysts," *Applied Catalysis A: General*, pp. 163-173, 2005.
- [50] A. Stanislaus, A. Marafi and M. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catalysis Today*, pp. 1-68, 2010.
- [51] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet and M. Vrinat, "Overview of support effects in hydrotreating catalysts," *Catalysis Today*, pp. 5-16, 2003.
- [52] M. Vissenberg, Y. van der Meer, E. Hensen, V. de Beer, A. van der Kraan, R. van Santen and J. van Veen, "The effect of support interaction on the sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂-Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization Catalysts," *Journal of Catalysis*, pp. 151-163, 2001.
- [53] Z. He and X. Wang, "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading," *Catalysis for Sustainable Energy*, pp. 28-52, 2013.
- [54] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon and P. Grange, "CoMo(carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature," *Catalysis Today*, pp. 257-264, 2001.
- [55] S. Echeandia, P. Arias, V. Barrio, B. Pawelec and J. Fierro, "Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 1-12, 2010.
- [56] V. Bui, D. Laurenti, C. Delichère and C. Geantet, "Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 246-255, 2011.
- [57] A. Duan, G. Wan, Z. Zhao, C. Xu, Y. Zheng, Y. Zhang, T. Dou, X. Bao and K. Chung, "Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization," *Catalysis Today*, pp. 13-18, 2007.
- [58] B. Gates, J. Katzer and G. Schuit, *Chemistry of catalytic processes*, Davis, California: McGraw.Hill College, 1979.
- [59] J. Escobar, J. de los Reyes and T. Viveros, "Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol-gel oxides: Effect of synthesis parameters on the supported phase properties," *Applied Catalysis A: General*, pp. 151-163, 2003.

- [60] K. Foger, "Dispersed Metal Catalysts," *Catalysis, Science and Technology*, pp. 228-305, 1984.
- [61] W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E. Sham, P. Grange and B. Delmon, "Titania-modified hydrodesulphurization catalysts: I. Effect of preparation techniques on morphology and properties of TiO₂-Al₂O₃ carrier," *Applied Catalysis*, pp. 305-317, 1990.
- [62] A. Dekker, *Solid State Physics*, London: MacMillan, 1964.
- [63] J. Montoya, P. del Ángel and T. Viveros, "The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol-gel AlO-TiO mixed oxides," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 944-950, 2001.
- [64] I. Montoya, T. Viveros, J. Domínguez, L. Canales and I. Schifter, "On the effects of the sol-gel synthesis parameters on textural and structural characteristics of TiO₂," *Catalysis Letters*, pp. 207-217, 1992.
- [65] A. Doudah, P. Marécot, S. Szabo and J. Barbier, "Evaluation of the metal-support interactions: Case of platinum-supported catalysts: effect of the support nature and the metallic dispersion," *Applied Catalysis A: General*, pp. 21-31, 2002.
- [66] O. Yasuaki, K. Ohiai, M. Kawano, K. Kobayashi and T. Kubota, "Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts," *Applied Catalysis A: General*, pp. 115-127, 2002.
- [67] J. Tavizón, V. Suárez-Toriello, P. del Ángel and J. de los Reyes, "Hydrodeoxygenation of phenol over sulfided CoMo catalysts supported on a mixed Al₂O₃-TiO₂ oxide," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, pp. 1211-1223, 2016.
- [68] S. Núñez, A. Montesinos-Castellanos, T. Zepeda and J. de los Reyes, "Performance and S resistance of novel supported PdPt catalysts on Al₂O₃-TiO₂ material in hydrogenation of biphenyl," *Materials Research Innovations*, pp. 55-59, 2013.
- [69] P. Zeuthen, P. Blom, B. Muegge and F. Massoth, "Temperature-programmed sulfidation and oxidation of Ni-Mo/alumina catalysts and reaction with ammonia," *Applied Catalysis*, pp. 117-130, 1991.
- [70] A. Centeno, E. Laurent and B. Delmon, "Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, carboxyl, and Guaiacol type molecules," *Journal of Catalysis*, pp. 288-298, 1995.
- [71] S. Pessayre, C. Geantet, R. Bacaud, M. Vrinat, T. N`Guyen, Y. Soldo, J. Hazemann and M. Breyse, "Platinum Doped Hydrotreating Catalysts for Deep Hydrodesulfurization of Diesel Fuels," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 3877-3883, 2007.
- [72] R. Navarro, P. Castaño, M. Álvarez-Galván and B. Pawelec, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and SRGO on sulfide Ni(Co)Mo/Al₂O₃ catalysts. Effect of Ru and Pd promotion," *Catalysis Today*, pp. 108-114, 2009.
- [73] T. Klimova, P. Mendoza and I. Puente, "Development of new NiMo/alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS," *Catalysis Today*, pp. 171-178, 2010.

- [74] A. Aguirre-Gutiérrez, J. Montoya de la Fuente, J. de los Reyes, P. del Angel and A. Vargas, "Palladium effect over Mo and NiMo/alumina-titania sulfided catalysts on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, pp. 1381-1169, 2011.
- [75] A. Centeno, E. Laurent and B. Delmon, "Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules," *Journal of Catalysis*, pp. 288-298, 1995.
- [76] D. Ward and E. Ko, "Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 421-433, 1995.
- [77] A. Auroux, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino and E. Santacesaria, "Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques," *Thermochimica*, pp. 227-231, 2001.
- [78] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix and D. Li, "The formation of the active phases in sulfided NiW/Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment," *Catalysis Today*, pp. 93-95, 2004.
- [79] IUPAC, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems," *Pure and Applied Chemistry*, p. 603, 1985.
- [80] R. French, "ChemInform Abstract: Electronic Band Structure of Al₂O₃, with Comparison to AlON and AlN," *ChemInform*, 1990.
- [81] J. B. Torrance, "The relation between conductivity, optical absorption, and ionicity in oxides and organic compounds," *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 59-66, 1992.
- [82] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas and P. Castillo, "The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences," *Catalysis Today*, pp. 19-30, 2004.
- [83] A. Gutiérrez-Alejandre, M. González-Cruz, M. Trombetta, G. Busca and J. Ramírez, "Characterization of alumina-titania mixed oxide supports: Part II: Al₂O₃-based supports," *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 265-275, 1998.
- [84] P. Afanasiev, C. Geantet and M. Breyse, "Preparation of High-Surface-Area Mo/ZrO₂ Catalysts by a Molten Salt Method: Application to Hydrodesulfurization," *Journal of Catalysis*, pp. 17-24, 1995.
- [85] C. Williams, J. Ekerdt, J. M. Jehng, F. Hardcastle and I. Wachs, "A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of alumina-supported molybdenum oxide," *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 8791-8797, 1991.
- [86] E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, M. Borque and A. López-Agudo, "The use of TiO₂-Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene," *Applied Catalysis A: General*, pp. 1-13, 1997.
- [87] Y. Moro-Oka, S. Tan and A. Ozaki, "Catalytic oxidation of olefin over oxide catalysts containing molybdenum. I. Product distribution in propylene oxidation over the cobalt-molybdenum system," *Journal of Catalysis*, pp. 291-

297, 1968.

- [88] H. Praliaud, "Diffuse reflectance spectra of molybdenum ions supported by magnesia, alumina or silica," *Journal of the Less-Common Metals*, pp. 387-399, 1977.
- [89] M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé, B. Jouguet and C. Leclercq, "CoMo/Al₂O₃ and CoMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization: relationship between the promoting effect of cobalt and the nature of the support in G.F.F.B.," *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 153-160, 1999.
- [90] J. Ramírez, L. Ruíz-Ramírez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse, "Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts," *Applied Catalysis A: General*, pp. 163-180, 1993.
- [91] J. Ashley and P. Mitchell, "Cobalt-molybdenum-alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part I. A spectroscopic and magnetic study of the fresh," *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, pp. 2821-2827, 1968.
- [92] P. Gajardo, P. Grange and B. Delmon, "Structure of oxide CoMo Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: An XPS and DRS study," *Journal of Catalysis*, pp. 201-216, 1980.
- [93] J. Vakros, C. Papadopoulou, A. Lycourghiotis and C. Kordulis, "Hydrodesulfurization catalysts bodies with various Co and Mo profiles," *Applied Catalysis A: General*, pp. 211-220, 2011.
- [94] J. Tavizón-Pozos, V. Suárez-Toriello, J. de los Reyes, A. Guevara-Lara, B. Pawelec, J. Fierro, M. Vrinat and C. Genatet, "Deep Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over NiW sulfide catalysts supported on Sol-Gel Titania-Alumina," *Topics in Catalysis*, pp. 241-251, 2016.
- [95] C. Papadopoulou, J. Vakros, H. Matralis, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, "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*, pp. 146-153, 2003.
- [96] J. Vakros, A. Lycourghiotis, G. Voyiatzis, A. Siokou and C. Kordulis, "CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 496-507, 2010.
- [97] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and J. Grimblot, "Morphology study of MoS₂- and WS₂- based hydrotreating catalysts by High Resolution Electron Microscopy," *Journal of Catalysis*, pp. 123-132, 1994.
- [98] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot and J. Bonnelle, "A geometrical model of active phase of hydrotreating catalysts," *Applied Catalysis*, pp. 127-159, 1984.
- [99] A. Venezia, "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization," *Catalysis Today*, pp. 359-370, 2003.
- [100] C. Scott, M. Perez-Zurita, L. Carbognani, H. Molero, G. Vitale, H. Guzmán and P. Pereira-Almao, "Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating," *Catalysis Today*, pp. 212-7, 2015.

- [101] Z. Paál, P. Tétényi, M. W. U. Muhler, J.-M. Manoli and C. Potvin, "Bulk and surface analysis of a supported Pt-MoO_x-Al₂O₃ model system in the fresh and sulfided state," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, pp. 459-466, 1998.
- [102] A. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume and P. Raybaud, "Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study," *Catalysis Today*, pp. 149-159, 2008.
- [103] S. Mukherjee, B. Ramalingam and S. Gangopadhyay, "Hydrogen spillover at sub-2nm Pt nanoparticles by electrochemical hydrogen loading," *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 3954-3960, 2014.
- [104] K. Schierbaum, S. Fischer, M. Torquemada, J. de Segovia, E. Román and J. Martín-Gago, "The interaction of Pt with TiO₂ (110) surfaces: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study," *Surface Science*, pp. 261-273, 1996.
- [105] G. Huber, S. Iborra and A. Corma, "Processing of Biomass Diagram," *Chemical Review*, pp. 4044-4098, 2006.
- [106] X. Zhu, L. Nie, L. Lobban, R. Mallinson and D. Resasco, "Efficient conversion of m-cresol to aromatics on a bifunctional Pt/HBeta catalysts," *Energy Fuels*, pp. 4104-4111, 2014.
- [107] S. Kim and S. Woo, "The effect of modifying alumina with sulfate and phosphate on the catalytic properties of Mo/Al₂O₃ in HDS reaction," *Journal of Catalysis*, pp. 124-135, 1992.
- [108] Y. Chen, M. Tsai and Y. Kuo, "Effect of pore diffusion on deactivation in resid Hydrodesulfurization," *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 323-326, 1991.
- [109] A. Saini, B. Johnson and F. Massoth, "Studies of molybdena-alumina catalysts XIV. Effect of Cation-Modified Aluminas," *Applied Catalysis*, pp. 157-172, 1988.
- [110] V. de la Peña O`Shea, M. Álvarez-Galván and A. Platero-Prats, "Direct evidence of the SMSI decoration effect: the case of Co/TiO₂ catalyst," *The Royal Society of Chemistry*, pp. 7131-7133, 2011.
- [111] N. Topsoe and H. Topsoe, "Infrared and Volumetric Study of NO Adsorption on Alumina-Supported Co, Mo, and Co-Mo Catalysts in their Calcined State," *Journal of Catalysis*, pp. 354-374, 1982.

Apéndices

Apéndice A

Cálculo de Conversión, Rendimiento y Selectividad a partir de datos cromatográficos

Los cromatogramas obtenidos permitieron calcular la cantidad de productos y reactivos presentes a diferentes tiempos de reacción. En este sentido, a partir de las áreas cromatográficas obtenidas es posible calcular la conversión del guayacol a partir de la siguiente ecuación E.1.

$$X_A = \frac{\sum A_i|_{t=t} - A_{GUA}|_{t=t}}{\sum A_i|_{t=t}} \quad \text{E.1.}$$

Donde $i = \text{reactivos} + \text{productos}$ y $A = \text{área cromatográfica}$ y $GUA = \text{guayacol}$ $t = \text{tiempo}$

Por otra parte, el cálculo del rendimiento fue obtenido a partir de la ecuación E.2.

$$R_A = \frac{A_A|_{t=t}}{\sum A_i|_{t=t}} \quad \text{E.2.}$$

Asimismo, la selectividad de la reacción fue calculada para ver que ruta era favorecida, esto se calculó a partir de la ecuación E.3.

$$S_{DDO} = \frac{\sum A_{\text{productos DDO}}|_{t=t}}{\sum A_{\text{productos HYD}}|_{t=t}} \quad \text{E.3.}$$

Cabe mencionar que en la selectividad hacia productos de hidrogenación se utilizó la ecuación E.3. en su forma inversa, es decir, HYD/DDO.

Apéndice B

Cálculo de velocidad inicial de desaparición del guayacol

En investigaciones precedentes, se ha observado que el guayacol muestra una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de este. En este sentido, la ecuación que describe la velocidad de desaparición del reactivo, ya sea por la ruta de DDO o HID puede ser expresada en función de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

$$r_{GUA} = k_{HYD}C_{GUA}C_{H_2} + k_{DDO}C_{GUA}C_{H_2}$$

Donde r_{GUA} es la velocidad de desaparición del guayacol y C_{GUA} , C_{H_2} son las concentraciones de las especies adsorbidas (guayacol e hidrógeno respectivamente). Así, factorizando las constantes, considerando una sola constante global, se tiene que:

$$r_{GUA} = k_{HDO}C_{GUA}C_{H_2}$$

Considerando que la velocidad de reacción superficial es el paso controlante en la reacción, el modelo cinético para la HDO de guayacol puede formularse mediante una expresión del tipo Langmuir-Hinshelwood.

$$r_{GUA} = \frac{k_{GUA}K_{GUA}C_{GUA}}{1 + K_{H_2O}C_{H_2O} + K_{GUA}C_{GUA}} \cdot \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1 + K_{H_2}C_{H_2}}$$

Donde r_{GUA} es la velocidad de desaparición de guayacol, k_{GUA} es la constante global de desaparición de guayacol; K_{GUA} , K_{H_2O} y K_{H_2} son las constantes de equilibrio de adsorción del guayacol, agua e hidrógeno, mientras que C_{GUA} , C_{H_2O} y C_{H_2} son las concentraciones correspondientes.

Simplificando, asumiendo que no existe inhibición por agua y que el hidrógeno se encuentra en exceso, entonces, $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ y debido a que el guayacol está en muy baja concentración $K_{GUA}C_{GUA} \ll 1$. Así la simplificación daría lugar a un producto de la constante global de consumo del guayacol por la constante de equilibrio del mismo, este producto también se simplifica en una constante total.

$$r_{GUA} = k_T C_{react}$$

Considerando que la reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes, entonces.

$$r_{GUA} = -\frac{dC_{GUA}}{dt} = k_T C_{GUA}$$

Integrando y conociendo la concentración al inicio de la reacción.

$$-\ln(1 - X_{GUA}) = k_T t$$

Donde X_{GUA} es la conversión de guayacol, t es el tiempo de reacción y k_T la constante de velocidad de pseudo primer orden. La velocidad de reacción inicial y la constante de velocidad fueron evaluadas a partir de los primeros puntos experimentales obtenidos a una hora de comenzada la reacción.

Apéndice C

Cálculo de Área superficial a partir del método de BET y distribución de poro a partir de método BJH

La ecuación de BET se basa principalmente en una modificación al método de Langmuir, en donde se considera que la superficie del sólido tiene una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la adsorción en multicapas, es decir, existe una saturación de la superficie a presiones altas. La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

- Cuando $P = P^0$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito (P^0 : presión de saturación del vapor).
- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas

La forma lineal de la ecuación de BET es la siguiente:

$$V = \frac{V_m C P}{(P^0 - P)[1 + (C-1)P/P^0]} \quad \text{E.4.}$$

Reacomodando la ecuación E.4. de una manera simplificada para graficar:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad \text{E.5.}$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales a una presión parcial P de adsorbato, P^0 es la presión de saturación del nitrógeno a -196°C , V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. El área superficial de la muestra puede ser calculada a partir de la ecuación E.5. de la siguiente manera:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad \text{E.6.}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el peso molecular del gas y N es el área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbida. La determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m es por los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato comprendidas entre 0.05 y 0.35. Representando

gráficamente P/P^0 frente a $P/V(P-P^0)$ y a partir del ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación E.5. se puede obtener la pendiente $(C-1)/(V_m C)$, y la ordenada al origen $1/V_m C$.

Cálculo de Volumen de Poro por Método de Barret, Joyner y Halenda (BJH)

Según la clasificación tamaño de poro de la IUPAC existen tres clasificaciones:

- Macroporos >50nm
- Mesoporos 2-50nm
- Microporos 2nm

En este sentido, la mayoría de los métodos para estimación de tamaño de poro están basados en el método de Kelvin, el cual permite calcular el radio crítico de poros que han de ser llenados a una cierta presión crítica, es decir en un modelo de poro con cierta geometría. Sin embargo, se ha reconocido que la ecuación de Kelvin no proporciona directamente los radios del poro, sino más bien la magnitud del radio menos el espesor de la capa adsorbida que existe en el momento en que ocurre el cambio de fase. No obstante, para la obtención del radio de poro, se debe sumar el radio de la capa adsorbida, lo cual fue incorporado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Este método introduce una corrección que considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado para calcular la distribución del tamaño de poro bajo la suposición de una forma cilíndrica de poros, esta ecuación se muestra a continuación:

$$r = \left[\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln(P^0/P)} \right] + \tau \quad \text{E.7.}$$

Dónde: γ es la tensión superficial del N_2 ($8.85 \text{ ergs cm}^{-2}$ @ $-196 \text{ }^\circ\text{C}$); V_m es el volumen molar del N_2 líquido ($34.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$); R la constante de los gases; T , temperatura del ebullición del nitrógeno ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). τ espesor de la capa adsorbida (τ) en las paredes de los poros se obtiene de:

$$\tau = \left[\frac{13.99}{\log(P^0/P) + 0.034} \right]^{1/2} \quad \text{E.8.}$$

Apéndice D

Cálculo de átomos en el borde a partir del Modelo geométrico hexagonal de Kasztelan

A partir del modelo geométrico hexagonal de Kasztelan y los resultados obtenidos en la caracterización por HRTEM, fue posible correlacionar los resultados de actividad con las propiedades estructurales del catalizador. Para esto se calculó el número de átomos de Mo en los bordes (Mo_e), así como el número total de átomos de Mo (Mo_T) como ha sido reportado en literatura. Con base en lo anterior, fue necesario considerar que la longitud promedio de las laminillas obtenida en HRTEM es la mayor dimensión que los cristales hexagonales de MoS_2 pueden tener y que la distancia del enlace Mo-Mo (d_{Mo-Mo}) es igual a 3.2. A según lo reportado en literatura. En este sentido, se utilizaron las ecuaciones planteadas por Vrinat y col., [89] que se muestran a continuación para el cálculo de enlaces Mo-Mo (n):

$$n = \frac{L}{2d_{Mo-Mo}} \dots\dots\dots E.9.$$

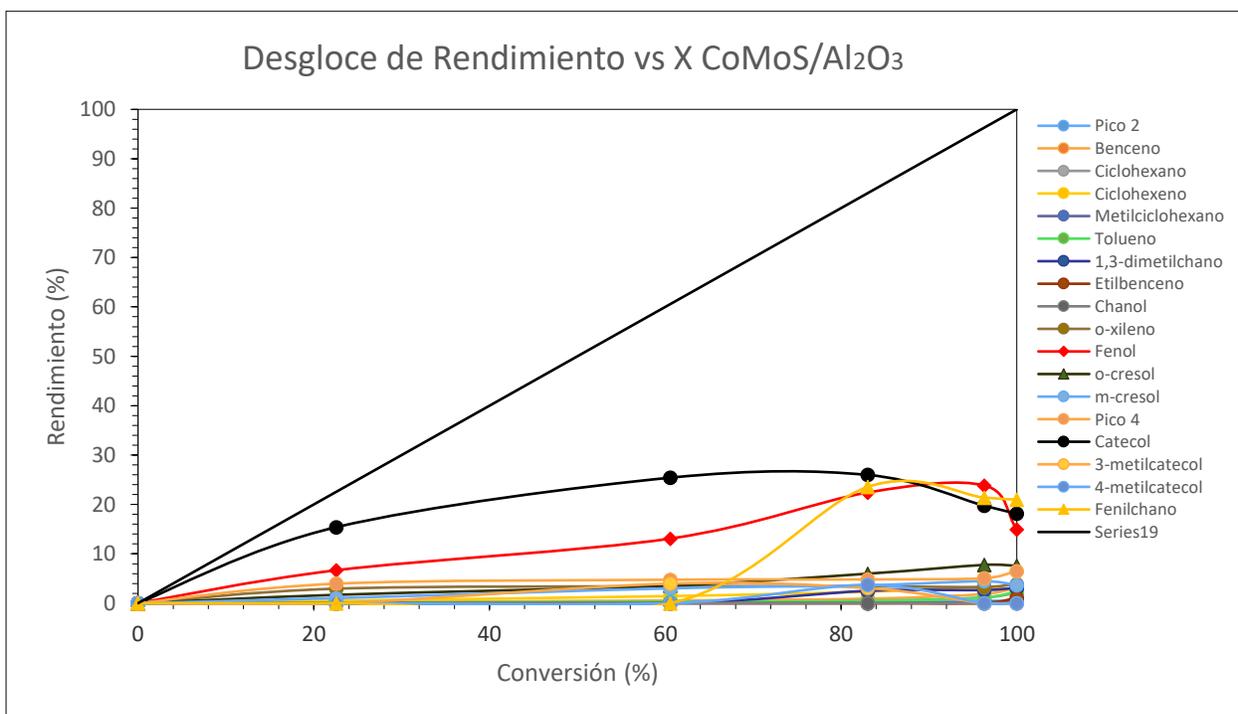
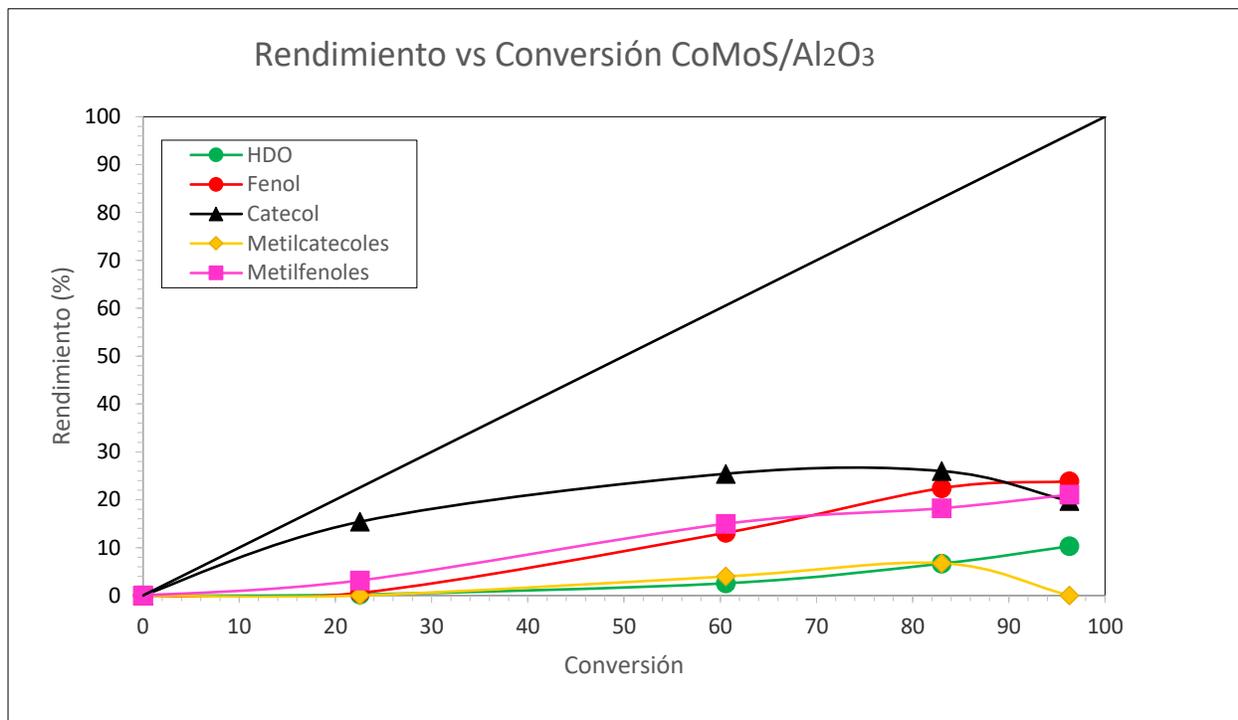
$$Mo_T = 3n^2 + 3n + 1 \dots\dots\dots E.10.$$

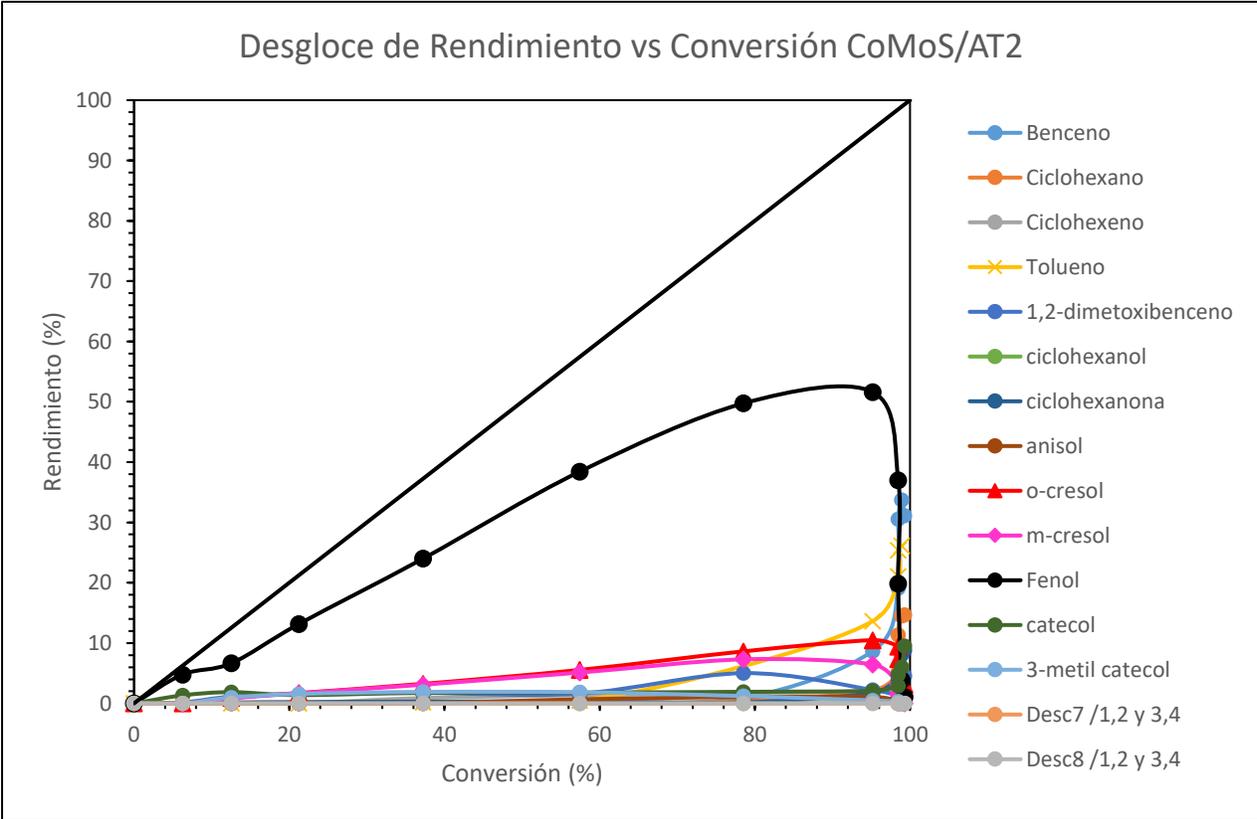
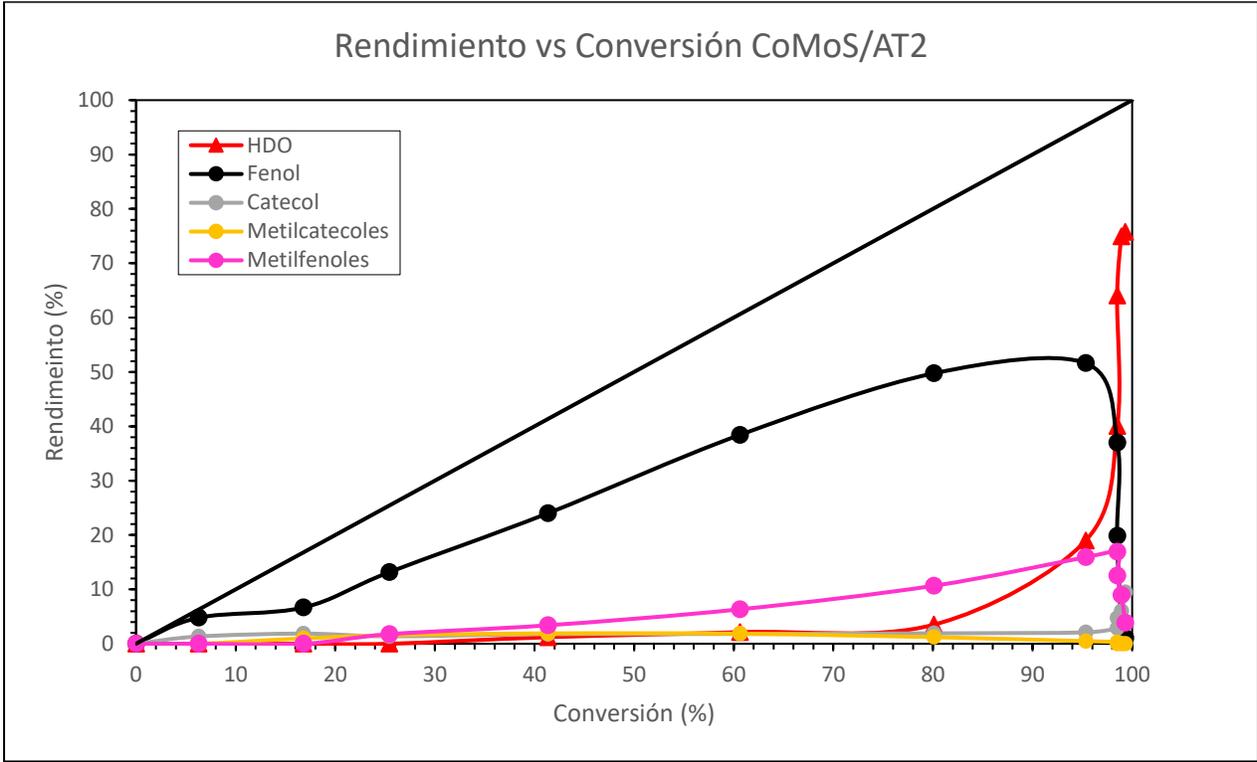
$$Mo_e = 6n \dots\dots\dots E.11.$$

A partir de las ecuaciones anteriores es posible calcular la relación Mo_e/Mo_T que representan los porcentajes de átomos de Mo que teóricamente podrían ser promovidos.

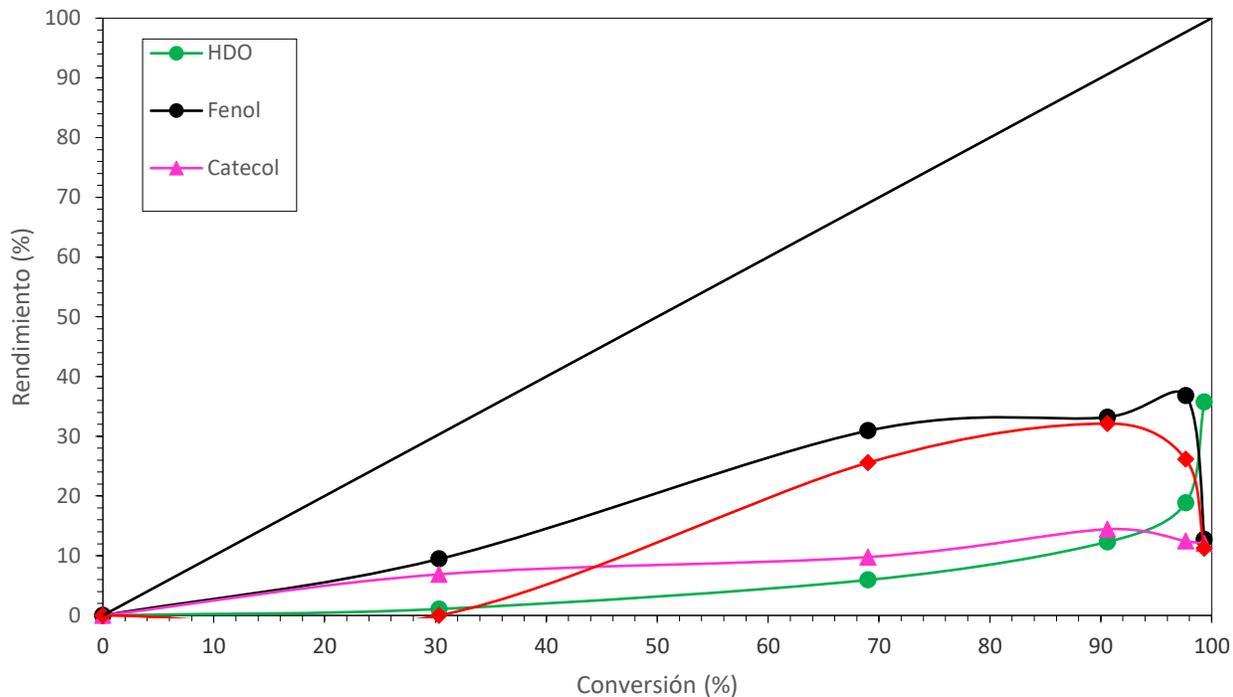
Apéndice E

Distribución de rendimientos en reacción

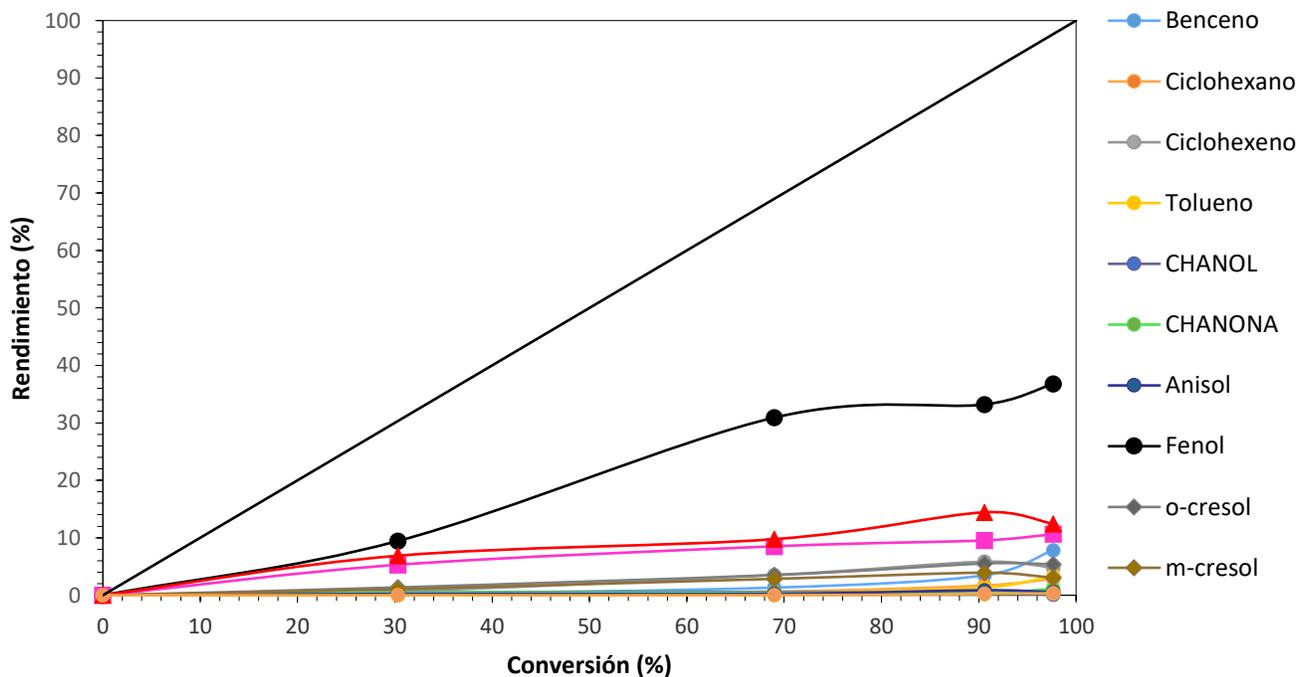




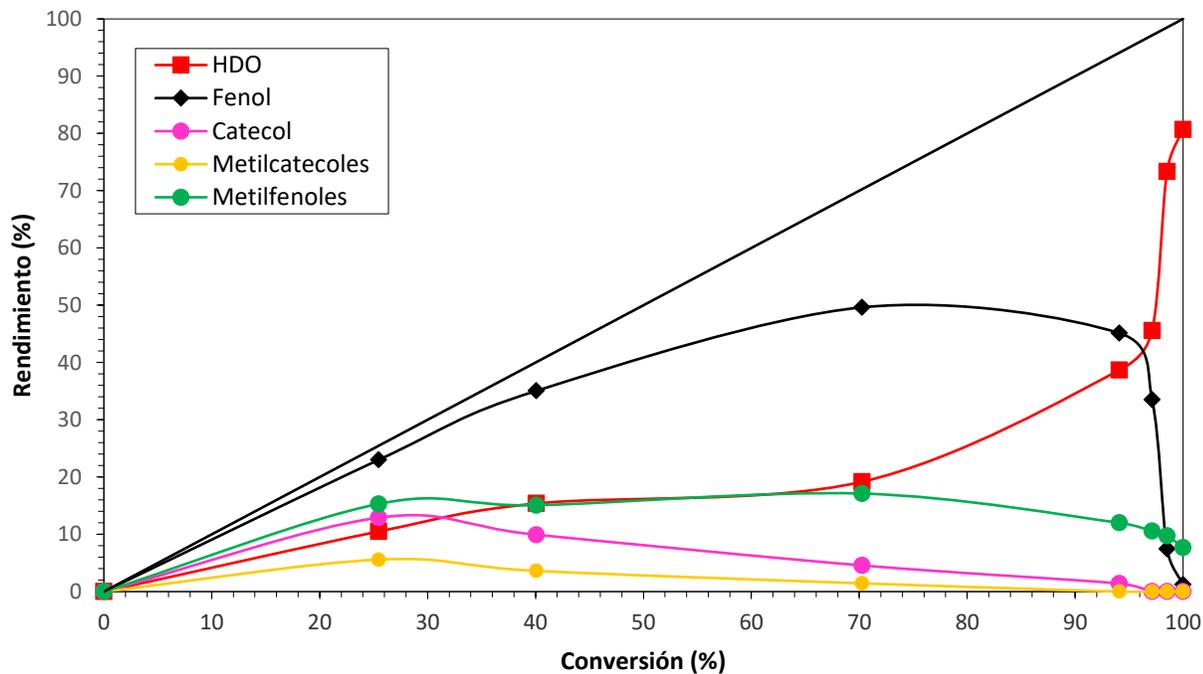
Rendimiento vs Conversión CoMoS/AT1



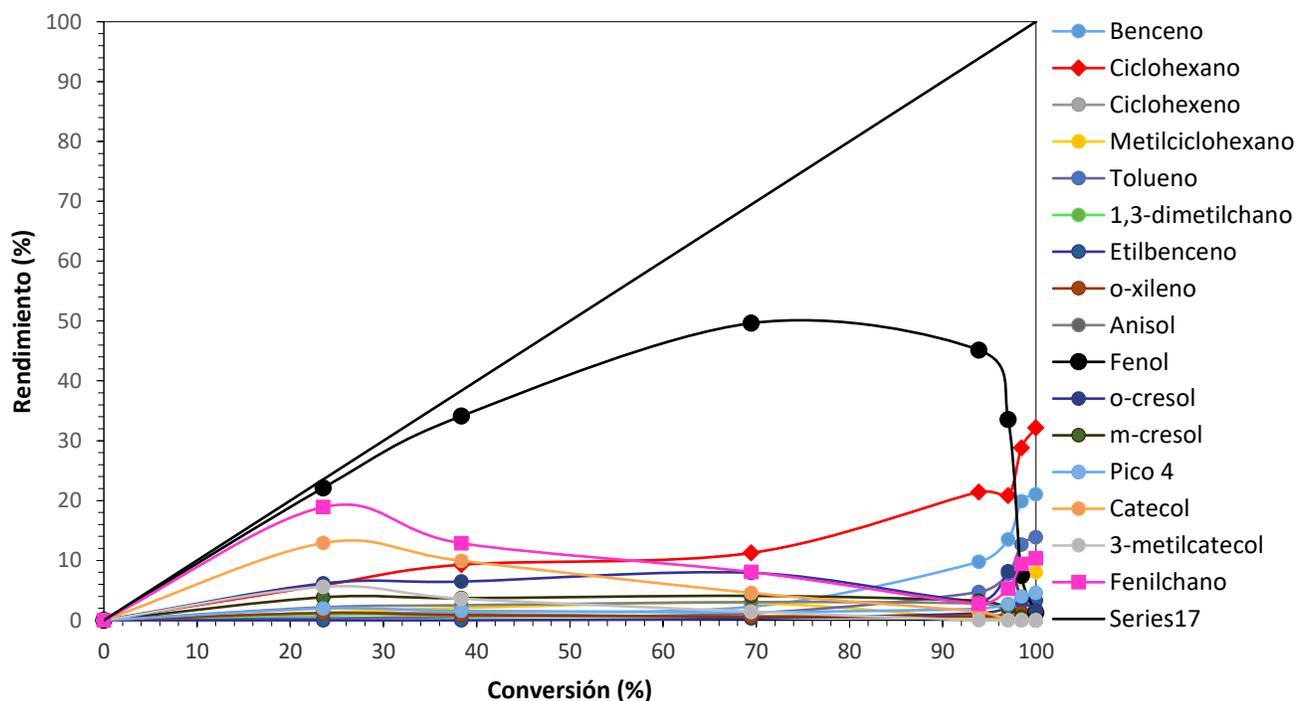
Desglose de Rendimiento vs Conversión CoMoS/AT1



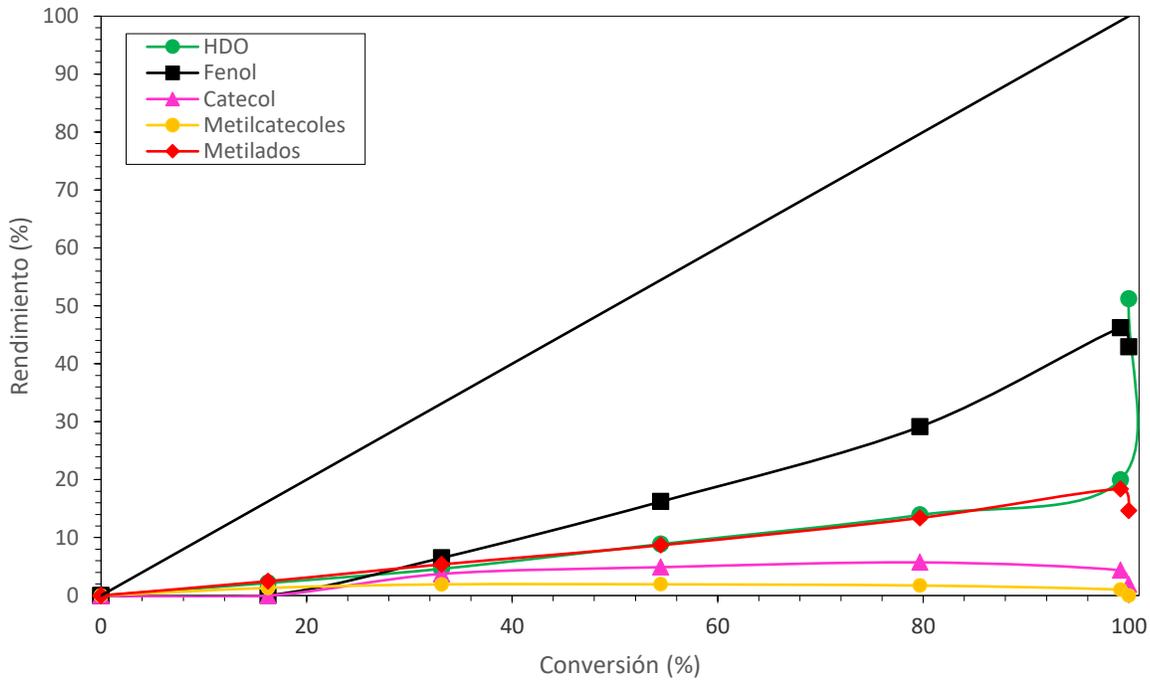
Rendimiento vs Conversión Pt-CoMoS/Al₂O₃



Desgloce de Rendimiento vs X Pt-CoMoS/Al₂O₃



Rendimiento vs X Pt-CoMoS/AT2



Desgloce de Rendimiento vs X Pt-CoMoS/AT2

