



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“EFECTO DEL SOPORTE EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS
DEL SISTEMA NiMoS/Al₂O₃-ZrO₂ EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DEL
GUAYACOL”**

TESIS QUE PRESENTA:

M.C. ELIZABETH GORDILLO CRUZ

MATRICULA:
2123802980

PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DIRECTOR:
DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

SINODALES:

PRESIDENTE: DR. SERGIO ANTONIO GÓMEZ TORRES

SECRETARIO: DR. JOSÉ ANTONIO COLIN LUNA

VOCAL: DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

VOCAL: DR. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ CASTILLO

VOCAL: DR. FELIPE SÁNCHEZ MINERO

Nancy Martin

MÉXICO, D.F

MARZO 2021

DEDICATORIA

Dedico esta tesis doctoral a alguien que me inspiró desde mi niñez, me ayudó a superar algunos de mis miedos. Solo bastaba una llamada tuya, siempre se sintió orgulloso de mis logros y apoyo mis sueños. Perderte en el camino del doctorado fue un golpe muy difícil, que me llevo muchos años superarlo... al punto de querer dejarlo pero que finalmente me dio la fortaleza para cerrar este ciclo. Gracias papá por creer en mí hasta el último aliento de tu vida.

A mi madre y a mis hermanos (Raúl y Luis), porque a pesar de todos esos momentos difíciles siempre me brindaron su apoyo y las palabras adecuadas cuando más lo necesite.

Finalmente quiero agradecer a mi esposo Daniel, porque a pesar de todas las dificultades nunca dejaste de animarte, a cerrar este ciclo y acompañarme en esos días de desvelo en compañía de Rocky y Kae

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Antonio de los Reyes, por el apoyo brindado en este trabajo de investigación, creo que es un ejemplo de tenacidad y dedicación.

A los miembros del jurado Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua (UAM-I), Dr. Sergio A. Gómez (UAM-I), Dr. Marco Antonio Sánchez (Universidad Autónoma de San Luis Potosí), Dr. Felipe Sánchez Minero (IPN/ESIQUE), Dr. José Antonio Colín Luna (UAM-A).

Al Fis. Lázaro Huerta, porque me brindó su apoyo en el análisis de XPS y una valiosa ayuda.

Al Dr. Federico González por todo el apoyo en las mediciones de DRX, refinamiento- Rietveld.

Al Dr. José Álvarez Ramírez por todo el apoyo para realizar la publicación y su apoyo durante estos años en el posgrado.

A Cindy García y Mario González porque trabajar a su lado fue la mejor experiencia, gracias por brindarme su amistad a través de estos años.

A mi mejor amigo José Antonio Morales, porque a través de estos años siempre has estado en las buenas y en las malas.

A mis compañeros del laboratorio de la UAM-Iztapalapa Omar, Nacho, J.C. Piña, Alex T., Andrés T., Andrés G., Carlos, Reyna y Víctor, siempre compartiendo tiempo, opiniones y risas

A mis compañeros de los laboratorios de la UNAM que a pesar de estos años seguimos trabajando juntos.

A mis compañeros del CINVESTAV, porque siempre están en la mejor disposición de compartir tiempo juntos. Gracias por vivir grandes experiencias a mi lado.

RESUMEN

La hidrogenación (HDO) es una reacción importante, que parcial o completamente elimina compuestos oxigenados, representando una vía prometedora para producir bio-combustibles a precios razonables, en comparación con los combustibles fósiles. Por lo que el objetivo es alcanzar que el catalizador de HDO se optimice en actividad, selectividad y estabilidad. Como lo han destacado diversos autores [1-5] el tema más importante se centra en el desarrollo de catalizadores altamente selectivos y estables térmicamente. En respuesta al problema de eliminar el oxígeno en una molécula modelo como el guayacol, en este trabajo un sistema catalítico soportado en el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. El objetivo de esta propuesta es estudiar la relación de la funcionalidad ácida del soporte en el desempeño de la reacción, la funcionalidad de los sitios activos formados de la sulfuración y en su relación con la selectividad en la reacción de desoxigenación del guayacol en HDO. Los soportes de óxido mixto ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) y óxidos puros de ZrO_2 y Al_2O_3 como referencia se prepararon mediante la técnica de sol-gel, incorporando zirconia en diferentes relaciones molares. Todos los soportes fueron caracterizados por fisiorción de N_2 donde nos indicó que al incorporar el ZrO_2 el área superficial del soporte se mantiene muy parecido al del Al_2O_3 , en el DRX se observa que el soporte es amorfo el cual nos indica que la ZrO_2 se encuentra distribuida de manera uniforme en todo el soporte Al_2O_3 , información que fue comprobada con el punto de carga cero el cual disminuyó para las muestras de óxidos mixtos con respecto a alúmina. Esto influyó en la dispersión de las especies de molibdeno y níquel debido que cambió la interacción con las cargas superficiales de los soportes. Las pruebas de acidez mostraron que al incorporar la zirconia en, hay distribución de los sitios ácidos Lewis/ básicos Brønsted. Lo que significaría que nuevos sitios ácidos y básicos se formaron al soportar Mo tanto en Al_2O_3 como en los óxidos mixtos AZ.

Utilizando los soportes se impregnaron los respectivos precursores oxidados de Mo y NiMo por impregnaciones incipientes sucesivas. Estos precursores fueron caracterizados en DRS, en el UV-Vis y TPR. Los catalizadores (sulfuros de Ni y Mo) fueron caracterizados por HRTEM para verificar la dispersión de las laminillas de MoS_2 . Se encontró que las especies de Mo se encuentran más dispersas sobre los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ que en la alúmina y la adición de Ni tiene el efecto de dispersar a las especies de MoO_3 y facilitar su reducción (TPR). En el análisis de XPS se observó una mayor disponibilidad de Ni en la superficie del catalizador. Los catalizadores se evaluaron en la HDO del guayacol en un reactor Batch a 593 K y 5.5 MPa de presión de hidrógeno, se muestra que los catalizadores con soportes de óxidos mixtos presentaron selectividad a formar fenol y disminuir la formación de catecol que se forma a partir de la ruta de desmetilación que es una ruta indeseada debido a que provoca la formación de coque.

ÍNDICE

Introducción	12
Capítulo I: Antecedentes	13
1.1 Biomasa y pirólisis	14
1.2 Hidrodesoxigenación (HDO)	17
1.3 Catalizadores de HDO.....	19
1.4 Soportes en HDO.....	22
1.5 Desactivación de los catalizadores	24
Capítulo II: Hipótesis y objetivos.....	26
2.1 Hipótesis.....	27
2.2 Objetivo general	27
2.2.1 Objetivos particulares.....	27
Capítulo III: Metodología Experimental	28
3.1 Síntesis de soportes y catalizadores.....	29
3.1.1 Preparación de los soportes	29
3.1.2 Preparación de catalizador	30
3.2. Métodos de caracterización de los soportes y catalizadores.....	30
3.2.1 Fisisorción de N ₂	30
3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	31
3.2.3 Punto de carga cero	31
3.2.4 Difracción de rayos X	32
3.2.5 Espectrofotometría de Reflectancia Difusa (UV-Vis).....	32
3.2.6 Reacción de 2-propanol.....	32
3.2.7 Espectroscopía de infrarrojo con adsorción de piridina	33
3.2.8 Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH ₃).....	34
3.2.10 Espectroscopía RAMAN.....	35
3.2.11 Adsorción de NO.....	35
3.2.12 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	36
3.2.13 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	36
3.3 Evaluación de la actividad de los catalizadores	37
3.3.1 Activación del catalizador.....	37

3.3.2 Pruebas de actividad catalítica	38
3.3.3 Análisis de productos	39
Capítulo IV: Caracterización del soporte	40
4.1 Resultado de caracterización de los soportes	41
4.1.1 Propiedades texturales.....	41
4.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA)	42
4.1.3 Difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía UV-Vis de los soportes	44
4.2 Resultados de acidez del soporte.....	49
4.2.1 Termodesorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH ₃) de los soporte.....	49
4.2.2 Reacción de deshidratación de alcohol (2-Propanol)	49
4.2.3 Espectroscopía de infrarrojo con adsorción de piridina	50
4.3 Resultados de actividad de los soportes en la hidroxigenación del guayacol	52
4.4 Efecto de la incorporación de la ZrO ₂ en el soporte.....	54
Capítulo V: Resultados de caracterización de los precursores	55
5.1 Efecto de la calcinación en los precursores oxidados	56
5.1.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis).....	56
5.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	58
5.1.3 Actividad catalítica de los catalizadores sulfurados de Mo soportados en la hidroxigenación del guayacol	59
5.2 Efecto de la incorporación del Ni a los catalizadores de MoS ₂ soportados.....	61
5.2.1 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis	61
5.2.2 Caracterización por reducción a temperatura programada (TPR)	63
5.2.3 Caracterización de la acidez de las especies sulfuradas por TPD de amoníaco	64
5.2.4 Espectroscopia RAMAN de las especies de NiMo	66
Capítulo VI: Resultados de los catalizadores sulfurados.....	67
6. 1 Hidroxigenación del guayacol.....	68
6.1.1 Actividad catalítica de los catalizadores NiMo sulfurados	68
6.2 Caracterización de la fase activa NiMoS.....	72
6.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	72
6.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	74
6.2.3 Adsorción de NO.....	77
Capítulo VII: Conclusiones	79

7.1 Conclusiones	80
Capítulo VIII: Bibliografía.....	81
Apéndice.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Hidrodesoxigenación de la biomasa para la producción de combustibles de hidrocarburos renovables [9]..... 16

Figura 1. 2 Esquema de reacción del guayacol en HDO [22] 19

Figura 1. 3 Mecanismo del HDO del 2-etilfenol por desoxigenación directa [27] 21

Figura 3. 1 Sistema para activación de los catalizadores: a) controlador de flujo de H₂S, b) controlador de flujo N₂, c) trampa de sosa, d) reactor, e) plato poroso del reactor, f) termopar, g) control de temperatura, h) horno38

Figura 3. 2 Sistema de reacción: a) dispositivo para tomar muestras, b) chaqueta de enfriamiento con circulación de agua, c) válvula de seguridad, d) motor, e) manómetro, f) termopar, g) agitación, h)manta de calentamiento, i) control de temperatura, j) reactor..... 39

Figura 4. 1 Isotermas de adsorción- desorción de N₂ para los soportes calcinados a) Al₂O₃, b) ZrO₂, c) AZ-5042

Figura 4. 2 Curvas de TGA y DTA para el óxido de a) Al₂O₃ y b) ZrO₂.....43

Figura 4. 3 Curvas de TGA y DTA para el óxido de AZ42, AZ50 y AZ65 44

Figura 4. 4 Difractogramas de rayos X obtenido para los soportes calcinados a 400 °C (a) γ-Al₂O₃ (b) AZ-42 (c) AZ-50 (d) AZ-65 (e) ZrO₂ calcinado durante 0.5 h (f) ZrO₂ calcinado durante 5 h. Las marcas verticales en la parte inferior corresponden a las fases cristalinas tetragonales (superiores) y monoclinicas (inferiores) de ZrO₂. 45

Figura 4. 5 Espectros UV-vis de los soportes. A) Al₂O₃, b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65,e) ZrO₂ 46

Figura 4. 6 Potencial zeta de los soportes 47

Figura 4. 7 Fracción de especies de Mo con respecto a la variación de pH 48

Figura 4. 8 Espectro FTIR de piridina absorbida para los diferentes soportes después de tratamiento térmico a 300 °C..... 52

Figura 4. 9 Perfil de la cantidad de sitios ácidos de los soportes 52

Figura 4. 10 Velocidad de reacción inicial de la HDO de guayacol a 5.4 MPa y 593 K para los soportes 53

Figura 4. 11 Selectividad de los productos obtenido con los soportes solos a 15% de conversión del guayacol 54

Figura 5. 1 Espectro DRS UV-Vis Espectro de DRS UV de los catalizadores de Mo secos a 120 °C soportados en a) Al₂O₃, b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65,e) ZrO₂; b) Espectro de DRS UV de los catalizadores de Mo calcinados a 500°C.....57

Figura 5. 2 Correlación entre la energía de borde y el número de vecinos cercanos a los catalizadores de Mo soportado en :Al₂O₃, AZ42, AZ50, AZ65, ZrO₂ a) secos a 120 °C y b) calcinados a 500 °C..... 58

Figura 5. 3 Termogramas de los catalizadores calcinados a 500 °C de Mo soportados en a) Al₂O₃, b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65,e) ZrO₂..... 59

Figura 5. 4 Selectividad de los productos obtenido con lo catalizadores MoS₂ soportados al 20 % de conversión del guayacol 61

Figura 5. 5 Espectros UV-vis de los catalizadores con NiMo y calcinado a 500°C. a) NiMo-Al₂O₃, b)NiMo-AZ42, c) NiMo-AZ50, d) NiMo-AZ65,e) NiMo-ZrO₂..... 62

Figura 5. 6 Energía de borde de los soportes calcinados a 500 °C, a) NiMo-Al₂O₃, b) NiMo-AZ42, c)NiMo-AZ50, d) NiMo-AZ65,e) NiMo-ZrO₂ 62

Figura 5. 7 Termogramas de los catalizadores de NiMo soportados en a) Al₂O₃, b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65,e) ZrO₂..... 64

Figura 5. 8 TPD-NH₃ de los catalizadores de NiMo soportados en a) Al₂O₃, b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65,e) ZrO₂..... 65

Figura 5. 9 Espectro Raman del catalizador NiMo/AZ42 66

Figura 6. 1 Esquema de reacción del guayacol en HDO [22].....68

Figura 6. 2 Selectividad de los productos obtenido con lo catalizadores NiMoS al 20 % de conversión del guayacol..... 70

Figura 6. 3 Rendimientos de productos en función de la conversión del guayacol a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm de S para a)NiMoS/Al₂O₃, b)NiMoS/AZ-42, c)NiMoS/AZ-50, d)NiMoS/AZ-65 y e)NiMoS/ZrO₂..... 71

Figura 6. 4 Distribución de las características de los cristales de MoS₂ en los catalizadores de NiMo soportados en los óxidos mixtos: a) Longitud en nm y b) número de apilamiento que componen el cristal 72

Figura 6. 5 Micrografía del catalizador NiMoS/ AZ50 donde se resaltan las partículas de MoS₂..... 73

Figura 6. 6 Espectros de XPS de Mo presente en los catalizadores sulfurados a 673 K de a) NiMo/ Al₂O₃ y b) NiMo/AZ42..... 74

Figura 6. 7 Espectros FTIR de NO adsorbido en catalizadores NiMoS..... 78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Composición elemental de los bio-aceites provenientes de la madera y aceite combustible pesado [12] 15

Tabla 1. 2 Energía de enlace de disociación de los diferentes oxi-compuestos [16]..... 18

Tabla 3. 1 Relación molar y composición de los soportes.....30

Tabla 4. 1 Propiedades texturales del soporte calcinado 500 °C41

Tabla 4. 2 Punto isoelectrico de los soportes..... 47

Tabla 4. 3 Cantidad de amonico desorbida de los soportes calcinados 49

Tabla 4. 4 Selectividad de los catalizadores S_P (Selectividad propileno), S_A (selectividad acetona) y S_E (diisopropil éter) |Selectivid en la reacción deshidratación del 2-Propanol a 250 °C 50

Tabla 5. 1 Velocidad de reacción inicial de la HDO de guayacol a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores MoS_2 soportados.....60

Tabla 5. 2 Energías de borde de los catalizadores de NiMo en los distintos soportes 63

Tabla 5. 3 Acidez de los catalizadores de NiMo 65

Tabla 6. 1 Velocidad de reacción inicial de la HDO de guayacol a 5.4 MPa y 593 K para los catalizadores NiMoS.....70

Tabla 6. 2 Número de átomos de Mo totales y de borde para los catalizadores de NiMo soportado a 674 K..... 73

Tabla 6. 3 Composición superficial de especies Mo en el catalizador sulfurado de NiMo/ Al_2O_3 , obtenido a partir de los espectros XPS 75

Tabla 6. 4 Composición superficial de especies Mo en el catalizador de NiMo/AZ42, obtenido a partir de los espectros XPS 75

Tabla 6. 5 Composición superficial de especies Mo en el catalizador sulfurado de NiMo/AZ50, obtenido a partir de los espectros XPS 75

Tabla 6. 6 Composición superficial de especies Ni en el catalizador sulfurado de NiMo/ Al_2O_3 , obtenidos a partir de los espectros XPS Ni 2p 76

Tabla 6. 7 Composición superficial de especies Ni en el catalizador sulfurado de NiMo/ AZ42, obtenidos a partir de los espectros XPS Ni 2p 77

GLOSARIO ABREVIATURA

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en ingles
Al ₂ O ₃	óxido de aluminio	
BET	Brunauer- Emmett-Teller	
BJH	Barret- Joyner- Halenda	
DRS UV-Vis	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia Difusa	
DRX	Difracción de Rayos X de polvos	
DDO	Desoxigenación directa	
HYD	Hidrogenación	Hydrogenation
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno	
HDS	Hidrodesulfuración	Hydrodesulfurization
HDT	Hidrotratamiento	
MoO ₃	Óxido de Molibdeno (VI)	
PDF	Base de datos de difracción de polvo	Power Diffraction Files
PIE	Punto Isoeléctrico	
SEM	Microscopia electrónica de barrido	Scanning Electron Microscopy
TPR	Reducción a Temperatura Programada	Temperature Programmed Reduction
ZrO ₂	Óxido de Zirconio (IV)	
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	X-ray photoelectron spectroscopy

Introducción

El crecimiento económico juega un papel vital en el desarrollo económico y humano de cualquier país. En los últimos años los países en desarrollo han hecho hincapié en los esfuerzos para promover y mejorar su actividad industrial, aumentando su consumo de energía para producir más bienes y servicios rápidamente. Actualmente el 80 % del consumo energético mundial ha sido cubierto por fuentes fósiles como: petróleo crudo, gas natural y carbón. Sin embargo, las reservas de combustibles fósiles son finitas y la utilización se asocia con efectos ambientales adversos, como el aumento gradual del dióxido de carbono en la atmósfera.

El aumento en los precios del crudo y las preocupaciones ambientales en la disminución de las emisiones de los contaminantes de SO_x y NO_x, han dado como resultado que se busque la sustitución de las materias primas tradicionales por productos nuevos que sean provenientes de fuentes renovables [1,2]. Las emisiones CO₂ en la combustión del bioaceite en máquinas térmicas que usan diferentes combustibles, son comparables con gasóleo ligero y el aceite pesado, pero las emisiones de SO_x y NO_x pueden ser prácticamente nulas, por lo que presenta ventajas ecológicas [3-5]. Naturalmente, las emisiones de la combustión de aceite de pirólisis, dependen de los niveles originales de sólidos, metales, agua y nitrógeno en el aceite que se quema. Por esta razón, los procesos de transformación de la biomasa en combustibles y productos químicos con alto valor agregado han recibido mayor atención. Sin embargo, el desarrollo de biocombustibles debe producirse a partir de residuos agrícolas o madera, para evitar la competencia con la producción de alimentos para consumo humano.

Entre los diversos procesos termoquímicos desarrollados para producir biocombustibles líquidos a partir de materiales lignocelulósicos sólidos, el más prometedor hasta el momento es el conocido como pirólisis, debido a que no necesita ni alta presión ni el suministro de H₂. No obstante, los bio-aceites lignocelulósicos resultantes de la pirólisis rápida poseen una gran cantidad de compuestos oxigenados (hasta 45 % en peso de oxígeno). La composición química de estos son: i) ácidos, aldehídos y cetonas, ii) compuestos derivados del azúcar y furano y iii) compuestos fenólicos (fenol, guayacol y otros compuestos sustituidos del fenol), siendo lo más representativos con 42-55% [6]. La lignina es más estable térmicamente que la celulosa y hemicelulosa durante la pirolisis de la biomasa. Los compuestos obtenidos por la descomposición de lignina es uno de los desafíos para los bioaceites, debido a que se debe mejorar su composición. Es por ello que el mecanismo de la HDO de derivados de la lignina como guayacol contribuirá a una mayor comprensión sobre la producción de biocombustibles y los productos químicos que se obtienen de dicha reacción

Capítulo I: Antecedentes

1.1 Biomasa y pirólisis

El agotamiento progresivo de los combustibles con base en petróleo ha llevado a una crisis energética mundial. Actualmente se buscan alternativas para abastecer la alta demanda de los combustibles fósiles a nivel mundial; el consumo según el panorama internacional de energía predijo en 2017 que aumentará un 28 % entre 2015 y 2040. El 80 % del consumo energético mundial está cubierto por fuentes fósiles es decir: petróleo, crudo, gas natural y carbón.

Los principales componentes de la biomasa son: la celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa y hemicelulosa se componen de polisacáridos. La lignina es un polímero natural y amorfo altamente sustituido de grupos fenólicos mononucleares, que constan de unidades de fenilpropano, cuyos precursores son tres mono-lignoles incluidos: alcohol p-coumarílico, alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico [6].

Debido a su estructura compleja, la depolimerización de la lignina se lleva a cabo por medio de un catalizador, métodos termoquímicos y otros procesos, los cuales pueden fragmentarla a otros productos químicos de gran importancia y convertirlo en biocombustibles. Estos últimos pueden definirse generalmente, como los derivados de la transformación y modernización de las diversas formas de la biomasa y materias primas biodegradables. El objetivo para la obtención de biocombustibles es ampliar su capacidad de producción, mediante la incorporación de la biomasa residual [8]. Esta biomasa consta de las partes no comestibles de los alimentos cultivados (tallos, hojas y cáscaras), así como de otros cultivos no alimentarios (pasto varilla, *Jatropha*, *Miscanthus* y los cereales de granos pequeños).

El procesamiento de los biocombustibles puede clasificarse de acuerdo con la forma en que se generan en (i) primera generación, producidos a partir de procesamiento convencional de materias primas que se utilizan en la alimentación, ejemplo: caña de azúcar (producción de etanol vía fermentación); (ii) segunda generación, derivados del procesamiento avanzado de materias primas no utilizada en la alimentación, ejemplo: hidroprocesamiento, pirólisis; (iii) tercera generación, provenientes del procesamiento avanzado de biomasa de ultra alto-rendimiento, ejemplo algas [9].

La madera y otros residuos vegetales son las principales materias primas para la producción de biocombustibles de segunda generación. Estas pueden ser tratadas de diferentes formas; los métodos se dividen en biológicos (digestión anaeróbica y fermentación), térmicos y catálisis heterogénea.

Los procesos de conversión térmica incluyen directamente combustión para proporcionar calor, producción de vapor, y por lo tanto, la generación de electricidad. La gasificación también proporciona un gas combustible que se puede quemar, el calor generado se utiliza por un motor o una turbina para la

generación de electricidad [10]. La tercera alternativa es la pirólisis rápida (proceso a una alta temperatura y en atmósfera inerte) y licuefacción directa de alta presión (un proceso de temperatura suave con un disolvente a alta presión).

La descomposición de la lignocelulosa ocurre principalmente en el dominio de temperatura de 200 a 500°C, mostrado en la **Figura 1.1**. La pirólisis de lignina típicamente da productos mucho más sólidos que la pirólisis de holocelulosa. Sus principales productos son: los fenoles, así como algunos aldehídos y ácidos. Los compuestos fenólicos incluyen principalmente fenoles, hidroxilfenoles, metoxifenoles (guayacoles) y dimetoxifenoles. Estos compuestos pueden ser monoméricos, oligoméricos o poliméricos [11].

Estos métodos incluyen los termoquímicos de conversión de biomasa leñosa, para bio-combustibles líquidos [5], es decir, bio-aceite o bio-crudos, los cuales son conocidos como aceites biológicos. Estos tienen una composición elemental que se muestra en la **Tabla 1.1**. Se observa que la composición del bio-aceite pirolizado tiene mayor porcentaje en peso de oxígeno que el licuado y ambos comparados con el aceite combustible pesado tienen un porcentaje del orden del 1 % de oxígeno.

Tabla 1.1 Composición elemental de los bio-aceites provenientes de la madera y aceite combustible pesado [12]

Composición (wt%)	Bio-aceite		Aceite combustible pesado
	Licuado	Pirolizado	
Carbón	74.8	45.3	85.0
Hidrogeno	8.0	7.5	11.0
Oxigeno	16.6	46.9	1.0
Nitrógeno	<0.1	<0.1	0.3
Sulfuro	<0.1	<0.1	0.5-3.0

Los bio-aceites se componen de una mezcla compleja de compuestos que contienen oxígeno [13]. Los compuestos son: hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes alifáticos, aromáticos y el agua procedente de la humedad en la materia prima (producto de las reacciones de deshidratación en los procesos de pirólisis y licuefacción). Como resultado, el contenido total de oxígeno de los bio-aceites puede aumentar hasta 50% en peso. Esto puede ser una limitación para la utilización. Por lo tanto debe reducirse total o parcialmente el contenido de oxígeno de los bioaceites [14].

El hidroprocesamiento catalítico de residuos, es una tecnología de conversión de biomasa líquida alternativa a los biocombustibles, que ha sido estudiado tanto en el mundo académico e industrial [15]. Éste es un proceso clave en la industria petroquímica que permite la eliminación de un heteroátomo (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales), incrementar el contenido de hidrógeno o disminuir el peso molécula, mediante reacciones de rompimiento en alguna fracción. Durante el hidrotratamiento se remueven los heteroátomos en el siguiente orden: las reacciones hidrodesulfuración (HDS)> hidrodesoxigenación (HDO)> hidrodesnitrigenación (HDN) (S-, O-, N- y compuestos predominantes contenidos) [16]. Debido a las numerosas aplicaciones de hidroprocesamiento catalítico, hay varias unidades en una refinería típica, incluyendo unidades de hidrotratamiento de destilados y hidrocraqueadores [17]. Estos contaminantes, si no se eliminan de las fracciones del petróleo, a medida que se transportan a través de las unidades de procesamiento de la refinería, pueden tener efectos perjudiciales sobre el equipo, los catalizadores, y la calidad del producto terminado. Típicamente, el HDT se realiza antes de los procesos tales como el reformado catalítico de modo que el catalizador no está contaminado por la materia prima sin tratar.

Por otro lado, el hidrotratamiento catalítico de la biomasa líquida puede ser una tecnología que ofrece una gran flexibilidad a las demandas crecientes del mercado de los biocombustibles, ya que puede convertir una amplia variedad de biomasa líquida con altos rendimientos de conversión.

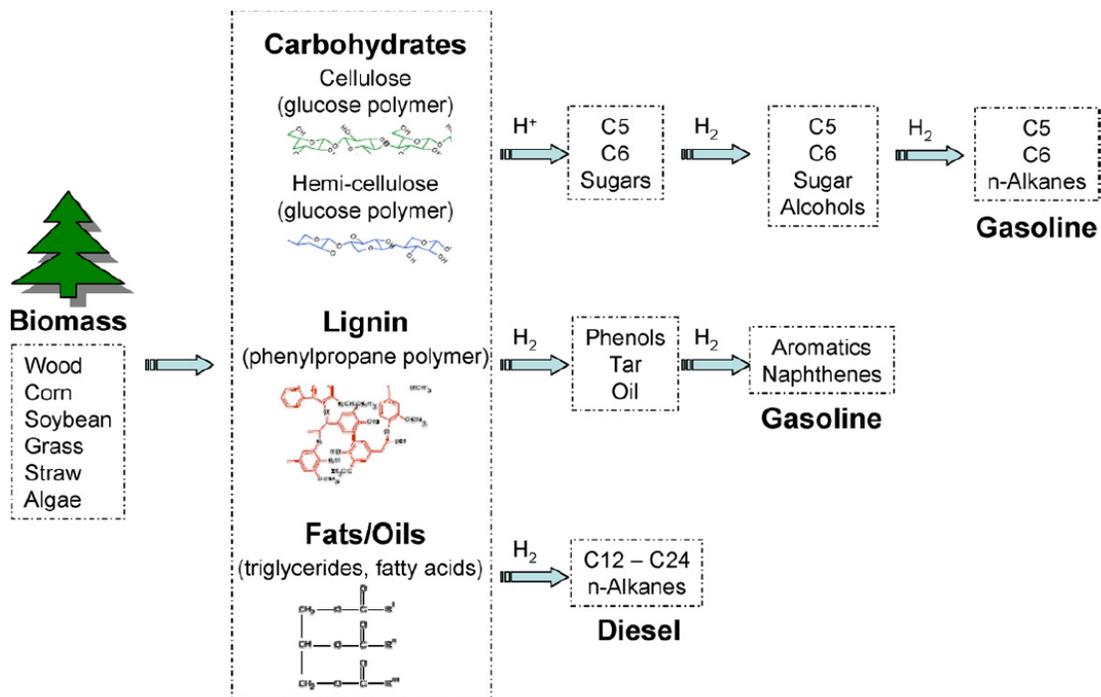


Figura 1. 1 Hidrodesoxigenación de la biomasa para la producción de combustibles de hidrocarburos renovables [9]

En general, esta tecnología de proceso catalítico permite la conversión de los bioaceites en biocombustibles. Los productos de esta tecnología han mejorado las características en comparación con sus homólogos: combustibles fósiles y los biocombustibles convencionales [1], incluyendo un alto valor de calentamiento y el número de cetano, el aumento de estabilidad a la oxidación, acidez insignificante y el aumento de nivel de saturación. Además es una tecnología eficaz, para mejorar los productos intermedios en las tecnologías de conversión de biomasa sólida, tales como aceites de pirólisis y cera Fischer-Tropsch [5]. Es por ello que aumentado el interés y las inversiones de la industria petroquímica, automotriz y aviación a la biomasa, ya que es posible transformarla utilizando la tecnología de hidrotratamiento catalítico en biocombustibles en un futuro inmediato.

1.2 Hidrodesoxigenación (HDO)

La hidrodesoxigenación catalítica (HDO) es uno de los procesos del hidrotratamiento en donde el hidrógeno reacciona con moléculas que contienen oxígeno para remover parcial o completamente los compuestos oxigenados a partir de aceite derivado de la biomasa, o aceite de pirólisis, con el fin de mejorar su funcionalidad como bio-combustible [18]. Los bioaceites producidos a partir de residuos de madera, pueden ser una alternativa viable para la producción de biocombustibles. La importancia de la reacción de HDO radica en que remueve el oxígeno de los aceites derivados de la biomasa, sin afectar significativamente la estructura de la molécula [19]. En el caso particular de los aceites de pirólisis, es necesario el tratamiento con las reacciones de HDO, debido a que este es una mezcla compleja de compuestos oxigenados, con más de 300 compuestos identificados. De acuerdo con lo reportado por Bridgwater y Peacocke, [5], estos aceites contienen principalmente agua (20-30% en peso), fragmentos de lignina (15-30% en peso), aldehídos (10-20% en peso), ácidos carboxílicos (10-15%), carbohidratos (5-10%), fenoles (2-5%), furfurales (1-4%), alcoholes (2-5%) y cetonas (1-5%).

La reacción de HDO de los bio-aceites involucra la presencia de catalizadores e hidrógeno y temperatura relativamente moderada (300-600 °C) [6]. Las reacciones que pueden tomar lugar durante el proceso de HDO son las siguientes: 1) separación de agua, 2) reacción de deshidratación debido a las reacciones de condensación polimerización, 3) reacción de descarboxilación, en la cual el oxígeno se remueve en forma de H₂O, 4) reacción de hidrogenación la cual puede implicar la saturación de los componentes insaturados, 5) reacción de hidrogenólisis, que está relacionada con la ruptura de los enlaces de C-O donde el oxígeno puede ser liberado en forma de agua, 6) reacción de hidrocraqueo, que implica la ruptura de los componentes de alto peso molecular en moléculas más pequeñas.

Se han centrado grandes esfuerzos en el HDO de bioaceites. Por esta razón, en varios estudios se han seleccionado compuestos modelos oxigenados. La hidrogenación catalítica de los fragmentos de lignina se ha investigado, con guayacol y similares, debido a que es un posible derivado, del fragmento del

alcohol coniferílico de lignina [20]. Este contiene grupos hidroxilo y metilo, que se encuentran con frecuencia en diversos monómeros de lignina.

Como se discutió anteriormente, los bio-aceites poseen diferentes composiciones y su contenido de oxígeno depende de la fuente de donde sean obtenidos [21]. Incluso si se escoge un mismo compuesto modelo, las reacciones tendrán diferentes rutas dependiendo del catalizador que se utiliza, lo mismo pasará con los productos obtenidos.

Por ello es importante estudiar una molécula modelo, para comprender las vías de reacción de los compuestos fenólicos que se encuentran en los bio-aceites, para controlar la selectividad de productos específicos y explorar ideas para mejorar los bio-aceites de pirólisis y productos químicos deseados.

En la **Tabla 1. 2** se muestran las energías de disociación de enlace entre el carbono y el oxígeno a partir de los compuestos modelo de los diferentes aceites de pirólisis. La fuerza del enlace entre oxígeno y carbono en éteres es menor que la de alcoholes con una diferencia de 46 kJ / mol, lo que indica que el rompimiento del enlace entre el oxígeno desde éteres alifáticos es más fácil que a partir de alcoholes alifáticos, el efecto es similar en el caso de la fuerza de enlace del oxígeno con anillo aromático.

Tabla 1. 2 Energía de enlace de disociación de los diferentes oxi-compuestos [16]

Grupos	Energía de disociación de enlace (kJ/mol)
R-O-R	339
R-OH	385
RO-Ar	422
Ar-OH	468

Uno de los compuestos modelo más utilizado es el guayacol (2-metoxifenol), debido a que representa la gran cantidad de compuestos fenólicos y dimetoxi en los bio-aceites [23]. Es utilizado para evaluar varios sistemas catalíticos, se sabe que es un precursor del catecol, pero también posteriormente puede formar coque. La molécula de guayacol posee dos grupos funcionales oxigenados diferentes (-OCH₃ y OH), que hacen difícil la desoxigenación completa.

El esquema de reacción general de la transformación del guayacol sometido con H₂ y catalizadores de sulfuro de metal de transición se observa en la **Figura 1. 2**, el cual fue propuesto por Bui y colaboradores en 2011 [22]. En esta figura se muestra la descomposición del guayacol en diferentes rutas de reacción:

(1) El grupo metil se retira del guayacol para producir catecol, que posteriormente se desoxigena a fenol

- (2) Ocurre una desmetoxilación para producir directamente fenol
- (3) Ocurre la hidrogenación del anillo aromático seguido por la ruptura del grupo metilo o un grupo hidroxilo, donde el fenol es uno de los principales compuestos derivados de la lignina. Este, es un compuesto intermediario importante en la HDO del guayacol, produciéndose a través de dos rutas de reacción en paralelo
- (4) Ocurre la hidrogenólisis directa en los enlaces de C-O, seguido de la hidrogenación del anillo de benceno, seguido por la formación del ciclohexano
- (5) Ocurre la hidrogenación del anillo aromático seguido de la deshidratación formando el enlace C = C y la rehidrogenación del doble enlace hasta la formación de ciclohexano.

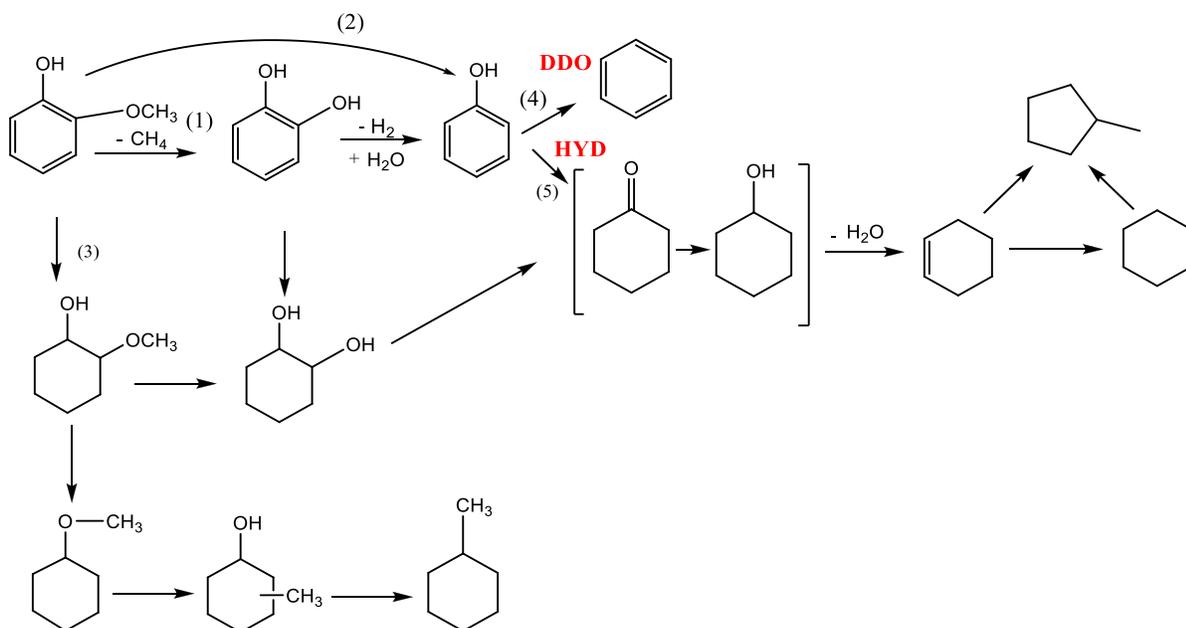


Figura 1. 2 Esquema de reacción del guayacol en HDO [22]

1.3 Catalizadores de HDO

Los catalizadores funcionan modificando la rapidez de las reacciones termodinámicamente factibles. En algunos casos, incrementan en órdenes de magnitud la velocidad de la reacción de interés, permitiendo así mejorar su productividad y aplicarla industrialmente en condiciones económicas favorables. En otros casos, modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones posibles, favoreciendo una reacción y permitiendo obtener algún producto de interés

La actividad de los catalizadores de HDO puede verse afectada por la dispersión y la morfología de la fase activa y ésta, a su vez, va depender de la interacción de la fase activa con el soporte. En las reacciones

de HDO es importante que los catalizadores tengan una estabilidad en el medio de reacción y reaccionar con moléculas que contienen oxígeno para remover este elemento y en su caso saturar dichas moléculas.

Los catalizadores heterogéneos de metales de transición sulfurados tal como la fase MoS_2 promovida por Co (CoMoS) o Ni (NiMoS) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son activos para la reacción de desoxigenación [24]. Se tiene reportado que generalmente la reacción de desoxigenación del guayacol se realiza por 2 rutas principales: hidrogenación (HYD) y desoxigenación directa (DDO) [25]. Esta última ruta permite la desoxigenación y reduce al mínimo el consumo de H_2 . La ruta DDO involucrada en la conversión de guayacol se incrementa fuertemente en comparación con la ruta de HYD al utilizar el catalizador de CoMoS/ Al_2O_3 . Esto lo atribuyeron a la presencia de cobalto como promotor, mientras que en presencia de níquel, la vía HYD siempre fue la más prominente [26]. Al comparar la fase activa NiMoS contra CoMoS [27] se sugirió que el mecanismo de la HDO en una molécula modelo (2-etilfenol) sobre un catalizador CoMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es por medio de la desoxigenación directa; en la **Figura 1. 3** se observan los sitios vacantes que se crean por la eliminación de sulfuro de hidrógeno en presencia de H_2 ; el H_2 se activa por disociación heterolítica formando un enlace S-H y un Mo-H, el oxígeno del 2-etilfenol se adsorbe en los sitios vacantes. Por otro lado, un carbocation adsorbido se forma después de la donación de un protón del enlace S-H. Este intermediario sufre un rompimiento en el enlace C-O y por consiguiente, genera un producto desoxigenado. El sitio vacante se recupera por la formación de H_2O , una vez ocurrida la absorción de iones OH^- y H^+ . Además, estos autores concluyeron que los compuestos fenólicos reaccionan por medio de 2 vías que implica la ruptura directa del enlace C-O (ruta desoxigenación directa DDO) produciendo compuestos aromáticos y en la otra vía se pre hidrogena el anillo aromático para formar cicloalcanos y cicloalquenos (ruta de hidrogenación HYD). La vía HYD implica primero una adsorción de plano por el anillo aromático, mientras que la vía de DDO primero requiere una adsorción a través del átomo de oxígeno. Ambas adsorciones podrían ocurrir en las vacantes de azufre, que se encuentran en los bordes metálicos de los catalizadores promovidos (ya sea con Ni y Co), y en los bordes metálicos de un catalizador no promovido (MoS_2). Como las vacantes de azufre son probablemente escasas sobre los bordes de azufre de los catalizadores no promovidos, Estos bordes metálicos totalmente sulfurados (los llamados sitios Brim) presentes en las láminas de MoS_2 podrían participar los sitios activos en la ruta HYD del catalizador no promovido. En el caso de los catalizadores promovidos (con Ni y Co), los bordes metálicos podrían ser activos en la vía de HYD mientras que los bordes de azufre son más probablemente los responsables de la vía de DDO.

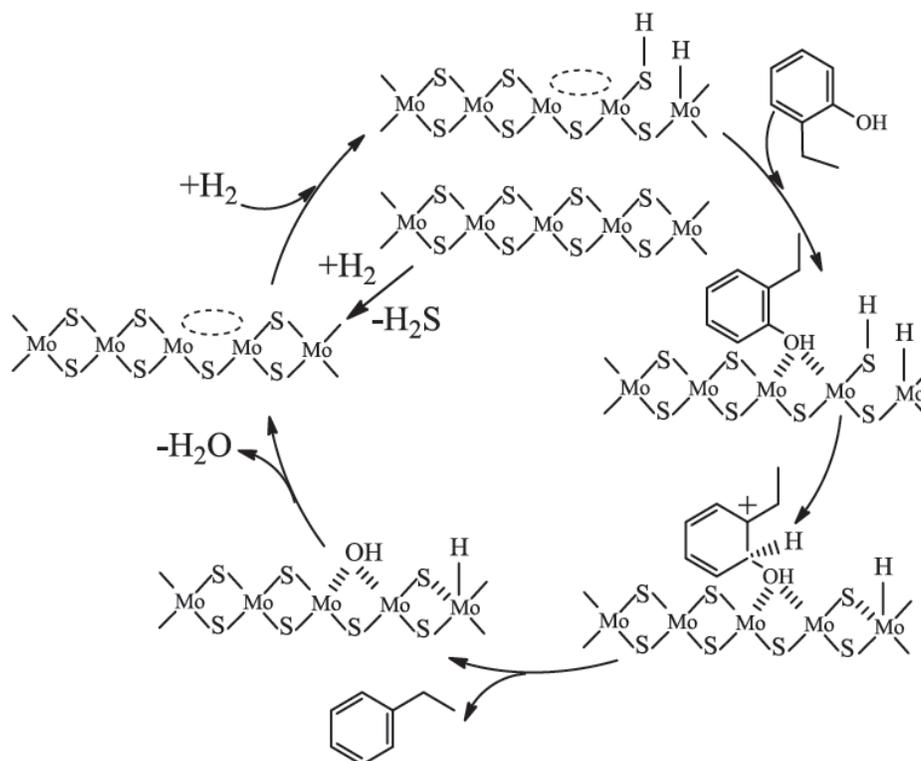


Figura 1. 3 Mecanismo del HDO del 2-etilfenol por desoxigenación directa [27]

La actividad de los catalizadores de hidrotratamiento CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ [27] también fue probada en compuestos modelos como: el heptanoato de metilo y hexanoato de metilo, demostraron que los metil ésteres pueden hidrodeseoxigenarse con este tipo de catalizadores, bajo temperaturas moderadas. En este caso, el catalizador sulfurado de NiMo/ γ -Al₂O₃ presentó mayor actividad que el CoMo/ γ -Al₂O₃, dando como productos finales alcoholes o intermediarios de ácidos carboxílicos. Este estudio puede darnos la pauta para el estudio de fases activas utilizadas en reacciones de HDS, y ahora pueden ser probadas en HDO, ya que han mostrado que pueden lograr la ruptura del enlace C-O.

Otros estudios que se realizaron con estos mismos catalizadores, fue en aceites [30], cuyas moléculas modelos presentan enlaces C-O, que no tienen interacciones con otras y tienen fuerte adsorción en sitios activos [9]. La primera vía de HDO en aceites es preservar el número de átomos de carbono de la cadena alifática éster, lo que conduce a la formación de agua. La segunda vía es la descarboxilación/descarbonilación (DCO) que forma hidrocarburos y óxidos de carbono (CO, CO₂) [25], además se mostró que la naturaleza del soporte y del sulfuro modifica la selectividad de la ruta de desoxigenación.

El fenol se ha usado como molécula modelo en diferentes estudios de HDO, debido a que este compuesto oxigenado es refractario, de mayor abundancia en el bio-aceite de lignocelulosa estabilizado y es

producto de reacciones más complejas como el HDO de guayacol. El producto principal de la HDO del fenol utilizando catalizadores CoMoS fue el benceno, obtenido por la ruta de DDO, mientras que el producto principal utilizando catalizadores NiMoS fue el ciclohexano obtenidos por la ruta de HYD. Aunque los catalizadores de CoMoS fueron más activos, su ruta predominantemente es la DDO y esta se ve afectada por el impedimento estérico de los grupos alquilo adyacentes al grupo OH. Sin embargo, comparar el CoMoS/Al₂O₃ y NiMoS/Al₂O₃, este último presentó mayor actividad catalítica [31].

Es importante que se identifique los sitios activos en la HDO, lo que dará información en reacciones catalíticas heterogéneas. La actividad y selectividad de los catalizadores en HDO de los bioaceites se puede esperar que sean afectados por (i) la cantidad total, la distribución y tamaño de los cristales de especies Ni y Mo, (ii) la naturaleza y el área superficial específica del soporte y (iii) Los precursores de Ni, Mo y su orden de impregnación [29].

1.4 Soportes en HDO

Los soportes en un catalizador son importantes, debido a que el objetivo principal de la incorporación de un material catalítico en un soporte de alta superficie específica es incrementar el área activa. Además, variando la geometría porosa del soporte también se puede modificar la actividad y evitar problemas de difusión interna. También, el soporte puede influir en las propiedades catalíticas y electrónicas de la fase activa de sulfuro de NiMo y CoMo, a causa de la fuerza de interacción entre fase activa y soporte. Por otro lado, las interacciones fuertes fase activa-soporte facilitan la preparación de MoS₂ disperso que permanece estable durante la reacción, la cual puede inducir la formación de nuevas especies superficiales a través de las reacciones de estado sólido del promotor y el óxido de molibdeno. Esto último es indeseable, ya que pueden ser especies difíciles de sulfurar y consecuentemente, el catalizador puede presentar menor actividad en HDO.

El papel de la Alúmina (γ -Al₂O₃) en HDO es un soporte que posee una excelente resistencia a la compresión y una alta área superficial [32]. Aunque una actividad insignificante en las reacciones de HDO debido al gran número de sitios ácidos de Lewis. Debido a la fuerte interacción entre la fase activa MoS₂ y alúmina, las especies de molibdeno que se encuentran enlazadas en la superficie del soporte forman una monocapa y una transferencia electrónica a través de los vínculos Mo-O-Al. Este último es una de las explicaciones de la baja actividad de catalizadores soportados en alúmina. Por otra parte, se puede producir la formación del coque e interactuar con el soporte ácido Al₂O₃, ambos reactivos que contienen oxígeno y los productos intermedios (especialmente para moléculas con dos o más átomos de oxígeno), que conduce a la pérdida de actividad y/o desactivación del catalizador [33]. La poca tolerancia

al agua es otro de los desafíos de utilizar soportes basados en Al_2O_3 , debido a que la alúmina se conoce por su metaestabilidad en presencia de agua y transformarse en boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) y oxidar al metal activo en óxido de metal, tal como con el Ni que provoca la desactivación del catalizador. La Al_2O_3 no sería un soporte adecuado para el tratamiento de los bio-aceites, ya que estos contienen hasta 30% en peso de agua y un número de oxi-moléculas con dos o más átomos de oxígeno. Por estas razones, se han desarrollado catalizadores soportados de CoMo o NiMo cambiando el soporte de Al_2O_3 por otros soportes; mesoporosos tales como MCM-41 (material cristalino móvil), SBA (material de tipo amorfo Santa Bárbara), sílice, soportes neutros tales como carbón activado, óxidos como ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 o incluso un soporte básico como MgO [31].

En el caso de soportes de ZrO_2 y TiO_2 presentan una buena dispersión de las laminillas MoS_2 en HDO. En el caso del TiO_2 la alta actividad obtenida se debe a la formación de pequeños cristales de MoS_2 , sulfurabilidad superior, reducibilidad o una morfología favorable. Para el ZrO_2 su carácter anfótero le confiere características favorables a este soporte, especialmente en la prevención de la formación de coque [22], debido a que la formación de coque es menor que en el catalizador sulfurado CoMo/ Al_2O_3 [34]. Por otra parte, ZrO_2 exhibe propiedades de semiconductor de tipo p, que permite una interacción fuerte con las especies activas e influyen en las propiedades ácido-base de los catalizadores de adsorción. La morfología de MoS_2 se considera que es relevante para el comportamiento en la reactividad de los catalizadores Mo soportados en ZrO_2 [35]. Las propiedades ácido-básicas de TiO_2 y ZrO_2 desempeñan un papel importante durante la hidredesoxigenación del guayacol [22], debido a la activación adicional de oxi-compuestos en la superficie del soporte. Sin embargo, el área superficial del ZrO_2 es baja. Esto es desfavorable para mejorar el rendimiento catalítico. Por lo que la adición de otro óxido en ZrO_2 puede superar esta desventaja, la interacción de ZrO_2 con otro tipo de soporte puede conducir a algunas propiedades físicas y químicas únicas.

Los óxidos mixtos (Al_2O_3 - ZrO_2), combina las propiedades de cada óxido que lo conforman podrían presentar propiedades adecuadas para resistir las condiciones de operación de la reacción de HDO [49]. Este óxido mixto ha mostrado una combinación de sitios ácidos y básicos, así como buenas propiedades redox [37]. Este óxido mixto como soporte, sintetizado por la técnica por sol-gel, ha mostrado conservar las propiedades texturales de la alúmina como su área superficial así como la interacción moderada metal-soporte de la zirconia y la acidez combinada de ambos óxidos. Algunos objetivos del uso de este óxido mixto es moderar las interacciones metal-soporte para aumentar la sulfuración del molibdeno [38] y el níquel, evitar la migración del níquel a la red de alúmina por efecto del agua, mejorar la dispersión del MoS_2 y disminuir la acidez de la alúmina, el óxido mixto ha mostrado una combinación de sitios

ácidos y básicos, así como buenas propiedades redox, con el fin de evitar la desactivación por coque [36].

1.5 Desactivación de los catalizadores

Un gran desafío en el proceso de HDO es la pérdida de actividad y la desactivación del catalizador. En general, puede ocurrir por: la formación de coque, efectos de sinterización, formación de agua y pérdida de sulfuro del catalizador [34, 14]. Los catalizadores se pueden desactivar con H_2O debido a que se forma una capa inactiva de sulfato de níquel cubriendo las fases activas de sulfuro o la formación de níquel. Bridgwater y col., [5] reportaron que la desactivación de un catalizador de $CoMoS/ Al_2O_3$ tratando el producto líquido de la pirólisis con una composición elemental del 37.2 % de oxígeno, deterioró sustancialmente la actividad después de 192 h de reacción. El agua en el bio-aceite puede causar este efecto al atacar el soporte, aunque existen otras posibilidades, con el ataque alcalino, la coquización y la pérdida de sulfuro del catalizador [39].

La concentración inadecuada de agentes sulfurantes también conduce a la pérdida de actividad para NiMo y CoMo presulfurados catalizadores. Agentes sulfurantes como H_2S , CS_2 o dimetilsulfuro deben mezclarse en la concentración adecuada con la alimentación para mantener las fases activas de sulfuro. Una concentración demasiado baja de azufre no puede impulsar una conversión alta, mientras que la concentración excesiva de azufre en el sistema de reacción provocó una adsorción competitiva de los catalizadores y condujo a la desactivación del catalizador al disminuir la concentración superficial de los sitios coordinativamente insaturados [42].

Es por ello que autores como Laurent y Delmont, [40] estudiaron el efecto que tiene los venenos potenciales o inhibidores como: el agua, el amonio y el sulfuro de hidrógeno en el hidrotratamiento de varios grupos oxigenados (cetónicos, carboxílicos, metoxifenol); debido a que el contenido de azufre es bajo en los derivados de la biomasa, se acepta que este tipo de reacciones requieran una fuente de azufre, para mantener las fases de sulfuro activas durante largos periodos de reacción. Se puede concluir que con respecto al guayacol, el agua tiene un efecto inhibitor muy débil sobre las diversas reacciones, el amoniaco disminuye la actividad de los catalizadores de CoMo y NiMo para la conversión de los grupos metoxi y en el caso del sulfuro de hidrógeno este no tiene ningún efecto en la desmetilación del guayacol, pero la concentración inadecuada del agente sulfurante puede también conduce a la pérdida de actividad para NiMo y CoMo [41].

El carbono se forma principalmente por reacciones de polimerización y policondensación que bloquean los poros del catalizador y enmascaran los sitios activos en la superficie. El grado de formación de coquización depende del tipo de oxi-compuestos, la naturaleza de los catalizadores y las condiciones de

operación. En general, un óxido de metal de transición forma menos coque que el Al_2O_3 . Los hidrocarburos insaturados como los alquenos y los aromáticos tienen el mayor potencial de formación de carbono durante las reacciones de hidrotratamiento [43].

La fuerte interacción entre enlaces $\text{C} = \text{C}$ y anillos aromáticos de oxi-compuestos con sitios activos en la superficie del catalizador conduce a la formación de carbono en lugar de combustibles de hidrocarburos. Se observa que los componentes fenólicos se adsorben en el soporte y dificultan la accesibilidad de los sitios activos [44]. Se acepta generalmente que los oxi-compuestos con dos átomos de O en el anillo de benceno tienen una mayor tendencia a la formación de coquización por reacciones de polimerización en la superficie [45,46]. De manera similar, se ha descubierto que el catecol produce coquización más fácilmente que el fenol, según lo informado por Oyama [47].

Los óxidos y sulfuros metálicos, las energías de adsorción y la desorción de los oxi-compuestos están controladas por la acidez de Lewis de los sitios coordinativamente insaturados, mientras que la donación de protones depende de la acidez Brønsted de los grupos $-\text{SH}$ y $-\text{OH}$ de la superficie en los catalizadores formando carbocationes durante el proceso HDO [27].

La formación de coque está relacionada con la acidez de los catalizadores, incluidos los sitios ácidos de Lewis y los sitios ácidos de Brønsted, y aumenta, al aumentar la acidez [8]. Sin embargo, la acidez es responsable de la activación de los reactivos, pero también de la desactivación de los catalizadores. Por lo tanto, una cantidad y fuerza adecuadas de acidez son importantes para la actividad de HDO al tiempo que se limita la formación de coque. Las condiciones de operación también afectan la formación de coquización durante el proceso de HDO. Se establece que el hidrógeno beneficia la eliminación de la coquización al saturar los precursores de carbono, especialmente a alta presión. Las temperaturas elevadas favorecen las reacciones de policondensación y por tanto aumentan la formación de carbono [48]. Desde el punto de vista de las reacciones HDO, los procesos son beneficiosos para una menor formación de coquización y para prevenir la repolimerización de los productos de pirólisis rápida de biomasa.

Finalmente, el rendimiento de los catalizadores convencionales puede mejorar cambiando el soporte. Esto tiene un papel clave en el hidrotratamiento de los compuestos oxigenados, debido a que pueden incrementar el área activa del catalizador, incluyendo la distribución, la estabilización de las fases activas y en la actividad catalítica [97].

Capítulo II: Hipótesis y objetivos

2.1 Hipótesis

“La modificación de los soportes Al_2O_3 con ZrO_2 favorecerá la moderación de la acidez en la superficie del soporte y genera vacantes de oxígeno que favorecen la desoxigenación de los compuestos oxigenados. Por lo que el catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ inducirá una mejora en la actividad catalítica y selectividad para la reacción de hidrodeseoxigenación de guayacol”

2.2 Objetivo general

Estudiar catalizadores NiMoS con diferentes relaciones de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y observar el efecto de los sitios activos de las especies sulfuradas en la actividad y selectividad del catalizador en la hidrodeseoxigenación del guayacol.

2.2.1 Objetivos particulares

- Determinar el efecto de la composición del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ en las propiedades catalíticas en la HDO del guayacol y en la generación de fase activa NiMo en los catalizadores.
- Elucidar el efecto de la fase activa NiMoS en la capacidad de ruptura del enlace C-O y en la selectividad de la ruta de reacción.
- Correlacionar la coordinación de las especies óxido de Ni y Mo con la dispersión y el grado de sulfurabilidad en los catalizadores sintetizados, con la actividad y selectividad en la HDO del guayacol.
- Analizar la influencia de acidez del soporte en la actividad catalítica y selectividad de la ruta de hidrogenación.

Capítulo III: Metodología Experimental

3.1 Síntesis de soportes y catalizadores

3.1.1 Preparación de los soportes

La preparación de los soportes óxidos simples y mixtos (γ -Al₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃-ZrO₂) se llevó a cabo por el método de sol-gel empleado por Escobar y col. [50] a baja temperatura, utilizando HNO₃ como catalizador de hidrólisis. Para la síntesis se utilizó una solución con los alcóxidos tri-sec-butóxido de aluminio (C₁₂H₂₇AlO₃, Aldrich 97%), propóxido de circonio (Zr(OCH₂)₂CH₃)₄, Aldrich 70%), disuelto en 2-propanol (C₃H₈O, Baker 99.9%). Las relaciones molares ROH/alcóxidos=65, HNO₃/alcóxidos=0.05 y H₂O/alcóxidos=20, se mantuvieron constantes para todos los materiales. La nomenclatura de los soportes se muestra en la **Tabla 3. 1**, los cuales se tomaron de Chávez [51], debido que mostraron estabilización del soporte.

Las etapas para la preparación de los soportes fueron:

1.- Disolución de los alcóxidos precursores. Se disuelve tri-sec-butóxido de aluminio [C₁₂H₂₇AlO₃] o propóxido de circonio [Zr(OCH₂)₂CH₃]₄ en alcohol isopropílico [C₃H₈O]. Este procedimiento se operó a una temperatura de 5°C, para esto se usó un baño frío (Cole parmer 1267-02), manteniendo agitación constante.

2.- Adición de la mezcla de hidrólisis. La mezcla de hidrólisis se preparó, disolviendo ácido nítrico [HNO₃] con agua desionizada, después se efectuó el goteo haciéndolo de manera lenta, para evitar la precipitación de hidróxidos y zonas ricas en mezcla hidrolizante.

3.- Maduración del gel. Luego de terminada la adición de la mezcla de hidrólisis se detuvo la agitación mecánica y se dejó reposar el producto durante 24 h a -2 °C.

4.- Secado del gel. Se eliminó el exceso de disolvente, esta etapa es necesaria para la formación completa del gel tanto para los precursores de alúmina, zirconia, como para los óxidos mixtos. El precursor se colocó en un cristizador de vidrio y se permitió la evaporación libre del disolvente en un baño de agua a una temperatura de 60 °C.

5.- Calcínación de geles secos. Una vez secos los geles (luego de aproximadamente 1 día), se calcinaron. Para los tratamientos térmicos se utilizó la siguiente rampa de calentamiento de 3°C/ min hasta 120 °C por 2 horas, después 3 °C/min hasta 500 °C por 5 horas, después 3 °C/min hasta llegar a temperatura ambiente.

Tabla 3. 1 Relación molar y composición de los soportes

Soportes	Al₂O₃ (wt. %)	ZrO₂ (wt. %)	Fracción molar (ZrO₂)
Al₂O₃	100	0	0
AZ42	58	42	0.3
AZ50	50	50	0.5
AZ65	35	65	0.8
ZrO₂	0	100	1

3.1.2 Preparación de catalizador

Los soportes así preparados se tamizaron con una malla de 80-100 mesh (0.177-0.149 nm), después se secaron a 120 °C para eliminar el exceso de humedad. La impregnación de los soportes se llevó a cabo por medio de la técnica de impregnación incipiente de forma secuencial con Mo a una carga nominal de 2.8 átomos/nm² y Ni a una relación de Ni/ (Ni+Mo) = 0.3, debido a que es la óptima de la promoción del Ni después de ambas impregnaciones [30].

La solución de Mo se preparó a partir de Molibdato de amonio tetrahidratado (H₂₄ Mo₇N₆O₂₄•4H₂O; 99.9% Aldrich), una vez impregnadas las muestras se dejaron reposar durante 12 h, se secaron a 120 °C por 5 h. Posteriormente, las muestras se impregnaron con una solución de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂•6H₂O; 99.9 %, J. T. Baker], las muestras nuevamente se dejaron reposar durante 12 h, se secaron a 120 °C por 12 h y posteriormente se calcinaron por 5 h a 400°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

3.2. Métodos de caracterización de los soportes y catalizadores.

3.2.1 Fisisorción de N₂

Por medio de esta técnica se determinó el área superficial (S_g) del soporte, volumen de poro y la distribución del diámetro de poro (d_p) se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C en el equipo Quantochrome Autosorb 1. El área superficial se obtuvo de la isoterma de adsorción (0.1<P/P₀<0.3) usando el método de multi puntos de Brunauer- Emmett-Teller (BET). El volumen total de poro (V_p) se determinó por la adsorción de N₂ a P/P₀=0.99. La distribución de poro se obtuvo de la isoterma de adsorción por el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH) y diámetro de poro en angstrom (Å) correspondiente al máximo en la distribución de BJH. Las muestras se desgasificaron a 300 °C y alto vacío (~50 mmHg).

3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de TGA consiste en medir la variación de la masa, tanto los cambios físicos de una sustancia en función del cambio de temperatura; en este análisis la evolución termoquímica de los soportes sin calcinar, se siguió en un equipo Gravimetric Analyzer; con una balanza termogravimétrica y se operó bajo atmósfera estática de aire, cubriendo el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se analizó las muestras de aproximadamente 50 mg ± 5% de soporte seco.

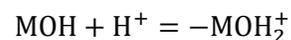
3.2.3 Punto de carga cero

Los datos de potencial zeta (PZ) y punto isoeléctrico (IEP) son muy útiles en el diseño de catalizadores; ya que permiten determinar el porcentaje de recubrimiento superficial de los soportes, después de impregnación.

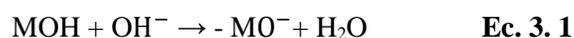
La medición del potencial zeta se establece mediante una técnica llamada microelectroforesis, relacionada con la movilidad de las partículas, para ello se utiliza un microscopio estereoscópico de alta resolución, mediante el cual es posible observar las partículas coloidales que viajan a través de la celda electroforética.

Las especies de la superficie hidratada del óxido metálico se equilibran con el pH de la capa acuosa. El pH de la solución acuosa se determina por el pH en el punto de carga zero (PZC) de la superficie hidratada. El pH en PZC se define como el pH en equilibrio de una superficie hidratada cuando la carga es cero (los sitios superficiales protonados positivos se equilibran con un número igual de sitios en la superficie desprotonados negativos). A valores de pH por encima del PZC, la superficie hidratada se carga negativamente, mientras que para valores de pH por debajo del PCZ, la superficie hidratada se carga positivamente. Por lo tanto, las superficies hidratadas siempre se equilibran al pH en PZC con el fin de preservar el equilibrio de carga.

La reacción de la superficie se hace más positiva cuando el pH disminuye (zona ácida), estableciéndose la siguiente reacción:



La reacción de la superficie se hace más negativa cuando el pH aumenta (zona básica), estableciéndose la **Ec. 3. 1**:



Para determinar el punto de carga cero (PCZ) de los diferentes soportes se usó un equipo Malvern Zeta Sizer Nano ZS. Para llevar a cabo el análisis, se prepararon soluciones modificadas de pH para la zona ácida, HCl (0.01 M) y para la zona básica, NaOH (0.01 M).

3.2.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes, así como la determinación de transiciones de fases y fenómenos de cristalización en los soportes. Los difractogramas de los soportes dieron información de la estructura cristalina tales como: tipo de fase y tamaño de cristal en las muestras. El principio de dicha técnica se basa en que las estructuras de cristal poseen planos realizados por arreglos repetitivos de átomos, que son capaces de difractar en rayos X. Los ángulos de difracción son diferentes para los distintos planos dentro del cristal, y por lo tanto cada compuesto o elemento tiene su propio patrón de difracción único. Las diferencias en estos patrones, por lo tanto, permiten la diferenciación de varias estructuras dentro del catalizador [52]. Los sólidos de óxidos simples de Al_2O_3 y ZrO_2 , así como los óxidos mixtos se analizaron con esta técnica, en un equipo Brucker D8 Advance con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm).

3.2.5 Espectrofotometría de Reflectancia Difusa (UV-Vis).

La técnica de espectroscopía por reflectancia difusa posee una serie de ventajas debido a que existen muchas sustancias en su estado natural (polvos y sólidos con superficies rugosas) que se comportan como reflectores difusos. La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis se aplicó a las muestras de los soportes y los catalizadores bimetálicos antes de sulfuración. Una vez teniendo impregnada la fase, con esta técnica espectroscópica se aportó información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica), naturaleza de las especies óxido de Mo y Ni presentes en los catalizadores y su variación respecto a los diferentes soportes. El equipo que se utilizó fue un espectrofotómetro UV-Vis lamda 35 Perkin Elmer, provisto con una esfera de reflectancia difusa para análisis de polvos. Se analizó de 200-1000 nm (región ultravioleta y visible), calibrándolo de manera previa con MgO con 100% de reflectancia con la finalidad de obtener las señales correspondientes.

3.2.6 Reacción de 2-propanol

La conversión en fase vapor de alcohol 2-propanol se usó como un ensayo de reacción para caracterizar las propiedades ácido-básicas superficiales de los sólidos [36]. La descomposición del 2-propanol se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo de lecho empacado a presión atmosférica. El reactivo 2-propanol (Aldrich 99.9%) se mantuvo a una temperatura de 18 °C, con 40-100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ de N_2 fluyendo a través del reactor. El flujo de gas se ajustó a $\sim 65 \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ para evitar altas conversiones. La reacción catalítica se probó en un rango de temperatura 150- 250 °C, usando alrededor de 50-100 mg del

catalizador preactivado tamizado entre 80 (177 μm) y 120 (125 μm). Para evitar cualquier producto de condensación en las líneas del reactor durante las pruebas, las líneas de gas se mantuvieron a 100 °C utilizando calefactores. Todos los catalizadores se pretrataron en flujo de N_2 (40 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) a 400 °C durante 1 hora y se estabilizó a 300 °C durante 2 h en condiciones de reacción. Los productos fueron analizados GC y todas las velocidades de conversión y reacción se alcanzaron las condiciones de estado estacionario. Todos los productos de reacción se analizaron mediante GC Agilent 7890, equipado con una columna capilar Agilent 30m HP-5.

3.2.7 Espectroscopía de infrarrojo con adsorción de piridina

El estudio de FT-IR-piridina se llevó a cabo por medio de un espectrofotómetro Nicolet modelo 170-SX. Los diferentes catalizadores en polvo se prensan para la obtención de una oblea transparente, la cual es introducida en una celda de vidrio equipada con ventanas de CaF_2 junto con una línea de vacío (1×10^{-3} Torr). Las muestras fueron tratadas con vacío a 380°C por un lapso de 30 minutos con el propósito de limpiar la superficie. Las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente, posteriormente la piridina es introducida a la celda para alcanzar el equilibrio de adsorción. El exceso de piridina es evacuada a la misma temperatura. Posteriormente, la piridina es desorbida de temperatura ambiente a 380°C, los espectros fueron recolectados (en intervalos de temperatura de 50°C). Se procederá al barrido en la región del infrarrojo para obtener los espectros de adsorción de piridina y observar las bandas en los números de onda característicos para la interacción de la piridina absorbida en sitios Lewis (1450, 1575, 1605 cm^{-1}), Brønsted (1545 y 1636 cm^{-1}) y Brønsted- Lewis (1490 cm^{-1}).

La adsorción de la molécula de piridina se encuentra dentro de la longitud de onda del infrarrojo medio; en los sitios ácidos de Brønsted, la piridina se adsorbe para formar el ion piridinium, teniendo como referencia la banda en 1545 cm^{-1} , mientras que la piridina se coordina con los sitios ácidos de Lewis, generando una banda en 1450 cm^{-1} . Al aplicar calentamiento a la muestra que contiene piridina adsorbida en su superficie, se puede observar que la desorción procede como una función de la temperatura de la muestra, por lo que se infiere que los sitios ácidos fuertes son los que se adsorben a altas temperaturas y de esta manera se puede obtener una evaluación cuantitativa de la distribución de la fuerza ácida presente en la superficie de un soporte o catalizador. Se consideran como quimisorbidos sólo aquellos sitios presentes en el espectro por arriba de los 200°C (la piridina fisisorbida ha desaparecido), pero la distribución a bajas temperaturas también es importante para la caracterización del material. Normalmente se toman las adsorbancias integradas bajo la curva de las bandas a 1545 cm^{-1} (Brønsted) y 1450 cm^{-1} (Lewis) diferentes temperaturas. En la región del espectro de 1400 a 1700 cm^{-1} (vibraciones del anillo aromático de la piridina) aparecen otras bandas; el análisis de estas bandas permite identificar los sitios ácidos definidos (Lewis o Brønsted) o conjugados (Brønsted-Lewis) del material, pero sólo

las señales inicialmente descritas son tomadas para establecer la concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

3.2.8 Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃)

Esta técnica permite evaluar la acidez total en los soportes de óxido metálico y de los óxidos mixtos. Este análisis se realizó en un equipo Altamira Instruments 90, todos los gases usados son de ultra alta pureza. Se pesó 100 mg de muestra en el reactor de cuarzo y se colocó dentro del horno. Se inició el pre-tratamiento de la muestra, pasando un flujo de He de 30 cc/min a temperatura de 30 °C durante ½ hora, enseguida se elevó la temperatura hasta 500 °C a una velocidad de 16 °C/min, donde permaneció 20 min, luego bajo la temperatura de 200 °C con una velocidad de 40°C/min. Se inició la adsorción de NH₃ haciendo pasar el flujo de 30 cc/min de una mezcla 20% NH₃/He durante 20 min. La desorción se realizó siguiendo una rampa de temperatura con una velocidad de 10 °C/min parando en 700 °C, donde permaneció durante 20 min. Durante la desorción se realizaron 3 pulsos de calibración.

3.2.9 Reducción térmica programada (TPR)

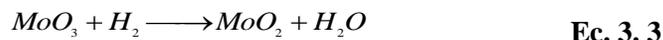
La reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) con hidrógeno, es una técnica termoanalítica de caracterización que permite obtener información indirecta acerca de la naturaleza y distribución de las especies de Ni o Mo, así como de las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con el soporte. Esta técnica consiste en que el sólido se reduce por un flujo de H₂, cuya concentración es monitoreada después del reactor, el registro del análisis es simplemente el consumo de H₂ y es usualmente desplegado como una función de la temperatura del reactor. Un perfil de reducción consiste en una serie de picos donde cada señal representa un proceso de reducción distinto, involucrando especies químicas particulares del sólido. La posición de cada pico en el perfil determinado por la naturaleza y ambiente del componente químico y el área de cada pico corresponde a la concentración del componente presenta en el sólido. Por medio de una mezcla gaseosa de argón e hidrógeno siguiendo una rampa de temperatura, la reacción se cuantifica graficando en las abscisas la temperatura y en las ordenadas la intensidad de la señal del puente de wheatstone α .

α es una relación entre el H₂ que se alimenta al equipo (H₂ teórico) y el H₂ consumido por la reacción (H₂ experimental) dada por la **Ec. 3. 2**

$$\alpha = \frac{\text{consumo experimental de } H_2}{\text{consumo teorico de } H_2} \times 100$$

Ec. 3. 2

En el caso de los catalizadores preparados que tienen presentes óxidos de molibdeno y níquel, el óxido de molibdeno se reduce en dos etapas de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ y de Mo⁴⁺ a Mo⁰ mediante la **Ec. 3.3** y **Ec. 3.4**



Mientras que el óxido de níquel se reduce en una sola etapa de Ni^{2+} a Ni^0 expresada en la **Ec. 3.5**



El análisis de reducción a temperatura programada se efectuó en el equipo Altamira instruments 90 equipado por un detector de conductividad térmica (TCD), en un reactor de cuarzo y un horno de cerámica. El catalizador se calentó con una rampa de 15 °C/min hasta 250 °C, y se mantuvo a esta temperatura por 0.5 h bajo un flujo de He para eliminar contaminantes. Después de este lapso de tiempo, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente con el mismo flujo de He, para ser reducido con un flujo de Ar contenido 10 %v de H_2 a una velocidad de flujo de 50 mL/min, finalmente se calentó desde 15 °C hasta 1100 °C.

3.2.10 Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman involucra el estudio de la interacción de radiación con las vibraciones moleculares, la energía del fotón se transfiere a la molécula al cambiar su estado vibratorio. Además es un evento de dispersión de luz inelástica de dos fotones, el fotón incidente es de mucha mayor energía cuántica vibratoria, y pierde parte de su energía en la vibración molecular con la energía restante dispersada como un fotón con frecuencia reducida, la interacción entre la luz y la materia es una condición fuera de resonancia que implica la polarización Raman de la molécula [79]. En un experimento Raman, el láser es usado para irradiar la muestra con radiación monocromática. Los espectrómetros comerciales FT-Raman utilizan principalmente un láser Nd:YAG de 1064 nm, filtros de entalla en la longitud de onda del láser para reducir la entrada de luz dispersa Rayleigh en el interferómetro, interferómetros de alta calidad y detectores sensibles que alcanzan su pico en la región IR cercana.

Los espectros Raman de los catalizadores de NiMo fueron obtenidos con un aparato láser Raman con longitud de onda de 532.1 nm. La potencia del láser en cada muestra se ajustó a 0.5 mW en el intervalo de 10 a 100 cm^{-1} y resolución de 1 cm^{-1} , con 20 acumulaciones de 10 s. Se utilizó un espectrómetro Raman de microscope Xplora Plus de Horiba Jobin Yvon acoplado a un Microscope Olympus BX41 con un objetivo x100

3.2.11 Adsorción de NO

Esta técnica de caracterización se realizó utilizando una celda DRIFT (reflectancia difusa de infrarrojo con transformada de Fourier) marca Praying Mantis™ y una cámara de reacción con ventanas de KBr

marca Harrick Scientific Products^{INC} la cual esta acoplada a un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet Is50 equipado con detector MCT. Se colocaron 20 mg de muestra finamente molida dentro de la cámara de reacción y se procede a sulfurar la muestra con una mezcla gaseosa de 10% H₂S/ H₂ a 400 °C con un flujo de 30 ml/min durante 2 h. Posteriormente se baja la temperatura a 20 °C y se purga la muestra con un flujo de 30 ml/min de helio durante 30 minutos. La adsorción de NO se realiza pasando un flujo de una mezcla de 2% NO/ He (30 ml/min) por la muestra durante 5 minutos, posteriormente se purga el NO en fase gas mediante un flujo de helio. Los espectros FTIR se adquieren con una resolución de 4 cm⁻¹ y 256 barridos utilizando el detector MCT. Previo a la adsorción del NO se adquiere un espectro del catalizador sulfurado a 20°C el cual se resta al espectro con el NO adsorbido

3.2.12 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Esta técnica es útil para el estudio de la morfología de los catalizadores y proporciona información de la dispersión de las especies Mo en estado sulfuro en la superficie de los catalizadores, es decir, el tamaño y el apilamiento de los cristales de MoS₂. Para el estudio de la fase activa, primero los catalizadores se sulfuraron a las mismas condiciones de la sección 3.2.11, después se dispersaron con heptano (99% de pureza, Aldrich). Posteriormente, se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón, la cual se secó a temperatura ambiente para que finalmente se examine en el microscopio electrónico. Para ello se usó un microscopio JEM 2100F operando con 200 Kv de voltaje y equipado con una señal de rayos X Inca (Oxford Instruments).

3.2.13 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El principio de la técnica se basa en la emisión de fotones de radiación X que chocan con la muestra, la cual emite electrones que son analizados en términos de cantidad y energía. El principio de conversión de energía puede expresarse con la ecuación siguiente: $h\nu = E_k + E_b + \phi_{sp}$, donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_k es la energía cinética emitida por los electrones analizada con un detector apropiado, E_b es la energía de enlace de los electrones en su nivel orbital, es decir, la energía para alcanzar el nivel de Fermi, y ϕ_{sp} es la función trabajo del espectrómetro, es decir, la energía necesaria de los electrones para ser analizado en el espectrómetro. El espectro de XPS corresponde al trazo entre la variación de los números de electrones emitidos versus los valores de energía cinética de estos mismos.

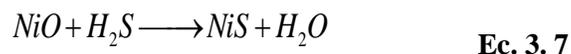
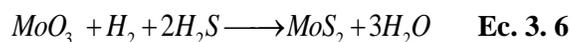
La técnica de caracterización de XPS permitió conocer el estado de oxidación de un elemento y en algunos casos obtener información relativa de los efectos electrónicos derivados de interacciones entre el metal y el soporte. Por lo tanto, es posible conocer los efectos de la sulfuración sobre el Mo y la interacción de éste con el soporte.

El análisis se realizó en un espectrómetro VG, tipo ESCALAB 200R. Las pruebas de XPS, se realizó a los catalizadores sulfurados, mismos que se introdujeron en una bolsa llena de argón y se depositó la muestra sobre una delgada lámina de indio. Posteriormente, la muestra se transfirió a la cámara de preparación del equipo y se dejó toda la noche para alcanzar el alto vacío para después pasarse a la cámara de análisis. La técnica de XPS requirió un funcionamiento en alto vacío ($10^{-6} - 10^{-9}$ Pa) para evitar que los electrones emitidos sean absorbidos por cualquier material. Los rayos se originaron por una fuente de Al K α con energía de 1486.6 eV. Los desplazamientos de los picos se corrigieron tomando como referencia al Al_{2p} del soporte Al₂O₃ (Al_{2p}=74.0 eV).

3.3 Evaluación de la actividad de los catalizadores

3.3.1 Activación del catalizador

La activación de los catalizadores consiste en la transformación de los precursores oxidados de Ni y Mo a sulfuros de acuerdo a las ecuaciones **Ec. 3. 6** y **Ec. 3. 7**



La sulfuración se llevó cabo en un sistema continuo cuyo diagrama se muestra en la **Figura 3. 1** . El procedimiento, la muestra de (0.20-0.25 g) de catalizador se depositó en el plato poroso del reactor de cuarzo. El reactor se conectó al sistema de conducción de gases dentro del horno y se colocó un termopar en el termopozo. La muestra se sometió a un flujo de 60 mL/min de una mezcla de hidrógeno-ácido sulfhídrico (10% de H₂S/H₂). Se aumentó la temperatura a una velocidad de 5 °C/min hasta 400 °C por 4 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente a esa temperatura se eliminó el exceso de H₂S con un flujo de N₂.

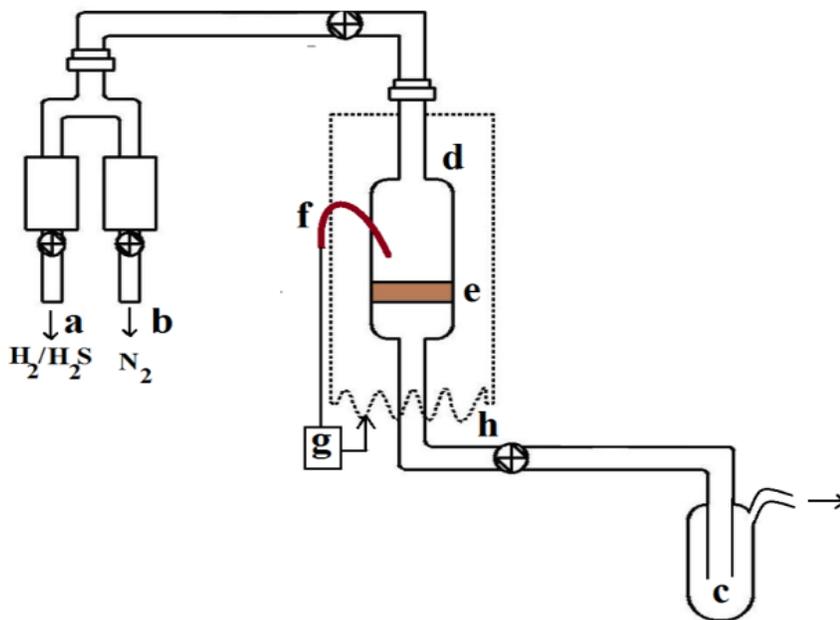


Figura 3. 1 Sistema para activación de los catalizadores: a) controlador de flujo de H_2S , b) controlador de flujo N_2 , c) trampa de sosa, d) reactor, e) plato poroso del reactor, f) termopar, g) control de temperatura, h) horno

3.3.2 Pruebas de actividad catalítica

La molécula modelo empleada para este estudio fue el guayacol ($C_7H_8O_2$, 98% Aldrich), como reactivo modelo de compuestos oxigenados provenientes de lignina. Se preparó una solución de guayacol usando dodecano ($C_{12}H_{26}$, Aldrich, 99.99%) como disolvente, lo cual representa aproximadamente 500 ppm de oxígeno. La evaluación mediante la reacción de HDO del guayacol se llevó a cabo en un reactor de alta presión Batch PARR 5500. Con el fin de minimizar las limitaciones de difusión interna, todos los catalizadores que se usaron en reacción se tamizaron entre 80 y 100 mallas (0.177-0.149 mm). El esquema del sistema de reacción se muestra en la **Figura 3. 2**

El reactor se calentó a una velocidad de $5.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $320\text{ }^\circ\text{C}$, se presurizó a 800 psi con hidrógeno (Praxair), la velocidad de agitación se mantuvo ($>1000\text{ rpm}$) para evitar limitaciones de difusión externa. El tiempo de reacción fue de 360 min, el muestreo se llevó a cabo en los siguientes períodos de tiempo: 0, 15, 30, 45, 60, 120, 150, 180, 240, 300 y 360 minutos.

La actividad catalítica se expresa en función de la velocidad de reacción inicial mol transformado de reactivo por segundo y por gramo de catalizador sulfurado, mol (gs)^{-1} y se define con la **Ec. 3.8**

$$(rA)' = \left(\frac{dC_A}{dt}\right) w^{-1} \quad \text{Ec. 3. 8}$$

Donde, el término $\left(\frac{dC_A}{dt}\right)$ representa el cambio de la concentración molar de reactivo (C_A) con respecto al tiempo (t). El valor de este término se obtiene del mejor ajuste lineal de datos (C_A) con respecto al tiempo (t) (C_A vs t ; $t < 1h$). Por consiguiente, el análisis de las muestras se realizó durante el curso de cada corrida para determinar la conversión contra el tiempo.

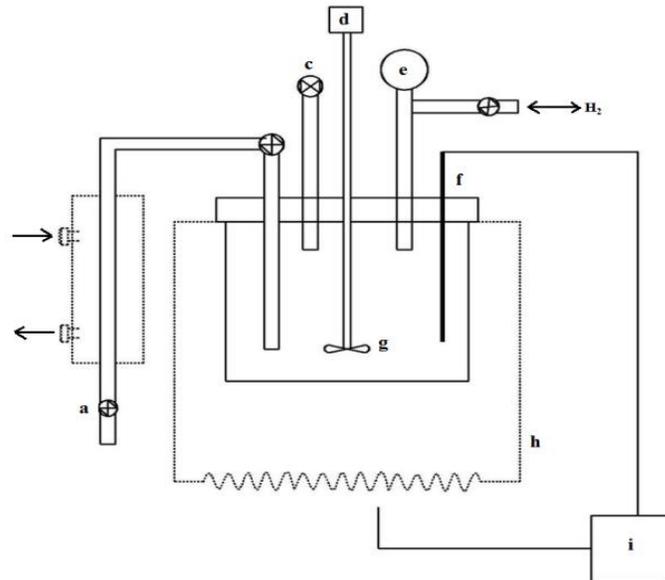


Figura 3. 2 Sistema de reacción: a) dispositivo para tomar muestras, b) chaqueta de enfriamiento con circulación de agua, c) válvula de seguridad, d) motor, e) manómetro, f) termopar, g) agitación, h) manta de calentamiento, i) control de temperatura, j) reactor

3.3.3 Análisis de productos

Los productos resultantes se analizaron usando un cromatografo de gases AGILENT TECHNOLOGIES 7890 A, equipado con 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 μ m. Con esto este equipo se verán los cambios en los productos de la reacción los cuales serán los siguientes: fenol, catecol, benceno, ciclohexano y ciclohexeno, los cuales, dependiendo de su cantidad en la reacción se hará una comparación de selectividad al mismo valor de conversión. La conversión total de HDO se calculará como la desaparición de guayacol y las selectividades a las rutas de desoxigenación directa (DDO) e hidrogenación (HYD).

Capítulo IV: Caracterización del soporte

4.1 Resultado de caracterización de los soportes

4.1.1 Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los soportes que se determinaron por medio de la fisisorción de nitrógeno fueron: área específica BET (S_{BET}), Volumen total de poros (V_p), Diámetro promedio de poro (D_p). Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4. 1**

Tabla 4. 1 Propiedades texturales del soporte calcinado 500 °C

Soporte	Al/Zr	S_{BET} [m^2g^{-1}]	V_p [cm^3g^{-1}]	D_p [Å]
Al ₂ O ₃	∞	333	1.28	52
AZ-42	3.3	265	1.00	44
AZ-50	2.5	253	0.89	48
AZ-65	1.2	225	0.50	62
ZrO ₂	0	56	0.15	94

En esta **Tabla 4. 1** se muestra-que la alúmina presentó el mayor valor de área específica (333 m²/g), y un mayor volumen de poro (1.28 cm³/g), mientras que el óxido de circonio tiene un área superficial aproximadamente 6 veces menor a la de alúmina, además posee un volumen de poro de 0.15 cm³/g y área superficial baja. Estas características texturales corresponden a los valores reportados en la literatura [51]. La incorporación de la zirconia al soporte de alúmina produce un decremento en los valores texturales. Esto puede significar que la incorporación de los óxidos metálicos ocurrió preferentemente en el interior de los mesoporos de la alúmina cubriendo sus paredes, es posible que el precursor metálico reaccione con los grupos oxhidrilo presentes en el material y estos grupos se encuentran presentes en la superficie de la alúmina [36, 56]

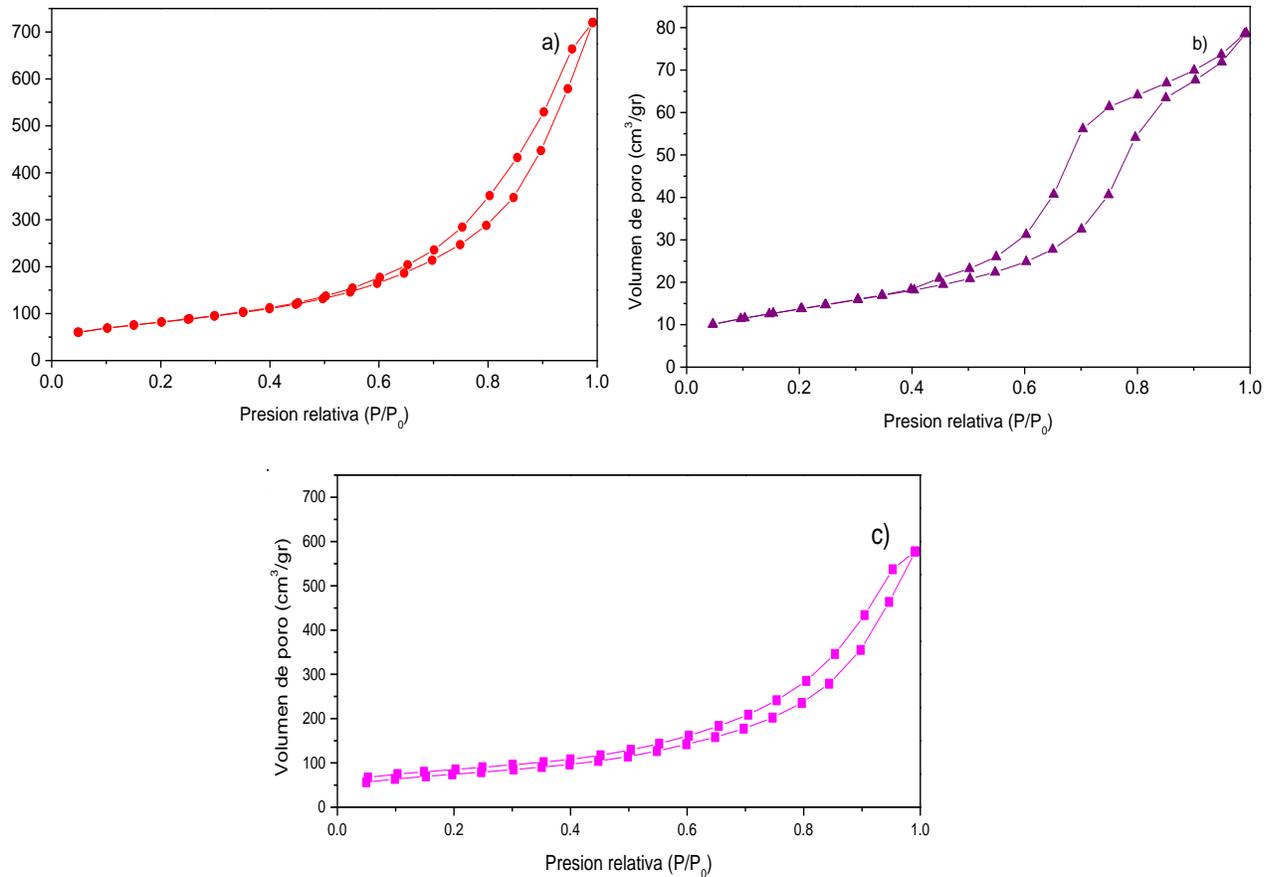


Figura 4. 1 Isothermas de adsorción- desorción de N_2 para los soportes calcinados a) Al_2O_3 , b) ZrO_2 , c) AZ-50

En la **Figura 4. 1** se muestran las isothermas de adsorción y desorción para alúmina, zirconia y el óxido Al_2O_3 - ZrO_2 . De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, se puede observar una isoterma de adsorción tipo IV la cual es característica para los sólidos mesoporosos comunes (2-50 nm). Este tipo de isoterma está asociado con una adsorción multicapas a presiones relativas altas, dando como resultado un aumento de volumen de adsorción. Además, presentó un tipo histéresis H1, la cual es característica de los sólidos que consisten en partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o fabricados por segregados (consolidado) o aglomerados (no consolidada) de partículas esféricas [53]. Lo anterior indica que los poros pueden tener tamaño y forma uniforme.

4.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA)

Los perfiles de TG-DTA para los óxidos simples de ZrO_2 y Al_2O_3 .se presentan en la **Figura 4. 2** . Las curvas mostraron un proceso de pérdida de peso (TGA) asocia un cambio de energía (DTA), ya sea endotérmico o exotérmico. La curva DTA/TGA para muestras frescas de Al_2O_3 mostrada en **Figura 4. 2** (a), en la primera zona de pérdida de peso se atribuye, a la evaporación del solvente y agua contenida

en el precursor, además también se debe a la deshidroxilación del soporte la cual coincide con un pico endotérmico a 150 °C. Esto puede ser por la desorción del agua ocluida en el gel. La segunda y tercera zona de pérdida de peso se asocia a dos picos exotérmicos, el primer pico exotérmico a 600 °C y el segundo a 850 °C, el cual se atribuye a un cambio debido a la conversión de bohemita deshidroxilada a gamma (γ) alúmina [54]. En el caso de la curva DTA/TGA del ZrO_2 **Figura 4. 2** (b), en la primera zona de pérdida de peso se exhibe un pico endotérmico a 106 °C, esto puede ser por la desorción del agua o isopropanol ocluido en el gel. En la segunda zona de pérdida de peso se exhiben dos picos exotérmicos, el primer pico exotérmico a 290 °C puede estar relacionado con la pérdida de grupos orgánicos residuales y la deshidroxilación, y el segundo pico exotérmico se presenta ~400°C se debe a la transformación parcial de la fase tetragonal a la fase monoclinica. Se tiene una pérdida de peso total del 50 % para la Al_2O_3 y 27 % para la ZrO_2 siendo ésta más estable térmicamente [56]

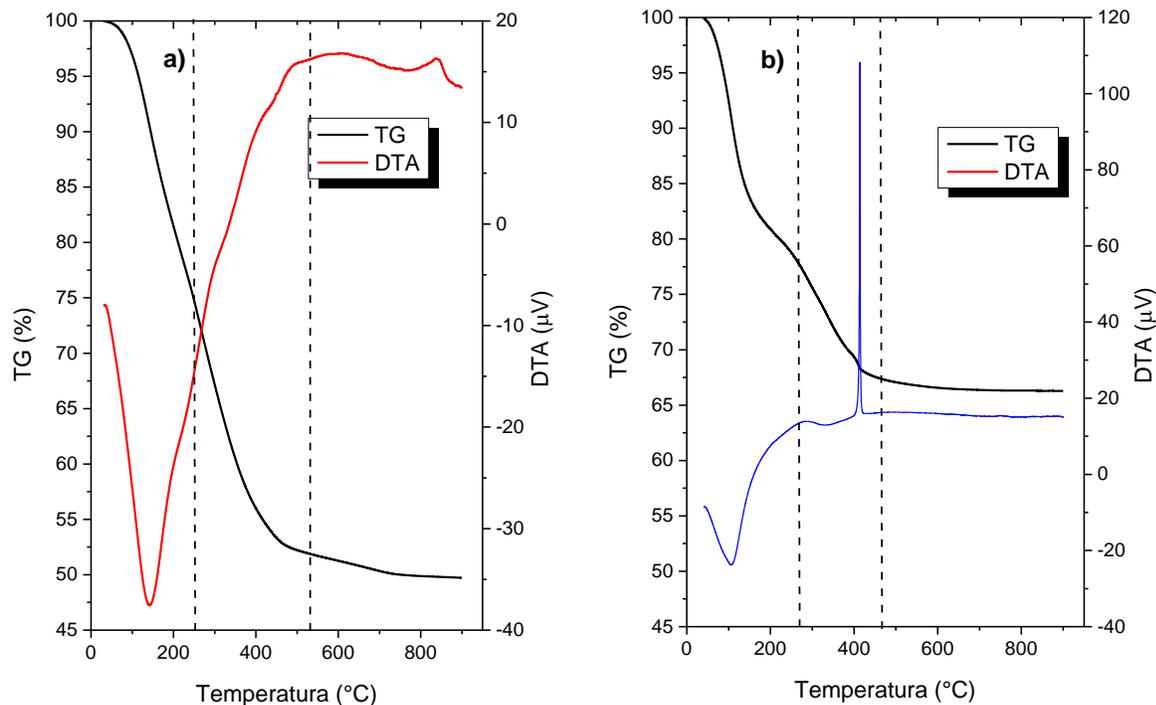


Figura 4. 2 Curvas de TGA y DTA para el óxido de a) Al_2O_3 y b) ZrO_2

Para el caso de los óxidos mixtos Al_2O_3 - ZrO_2 se observa en la **Figura 4. 3**, una primera zona de la curva de la curva DTA en el rango 25-180 °C, ocurre un cambio endotérmico que se le atribuye a la evaporación del agua y alcohol absorbidos físicamente en el sólido del óxido mixto. En la segunda zona de pérdida de peso, en el dominio de temperatura 180-400 °C, ocurren dos cambios exotérmicos, el primero se atribuye a la pérdida de los grupos alcóxidos, de los propóxidos de aluminio y circonio [55]; se destaca que para el óxido mixto AZ50 este pico está más definido y eso se puede atribuir al grado de hidrólisis

de los propóxidos de aluminio y circonio, el segundo pico exotérmico indica la eliminación de agua unida químicamente durante la formación del óxido [57, 58] y finalmente en la cuarta zona, en el rango de temperatura 400-500 °C, está asociado a un cambio endotérmico debido a la conversión de bohemita deshidroxilada a γ -Al₂O₃

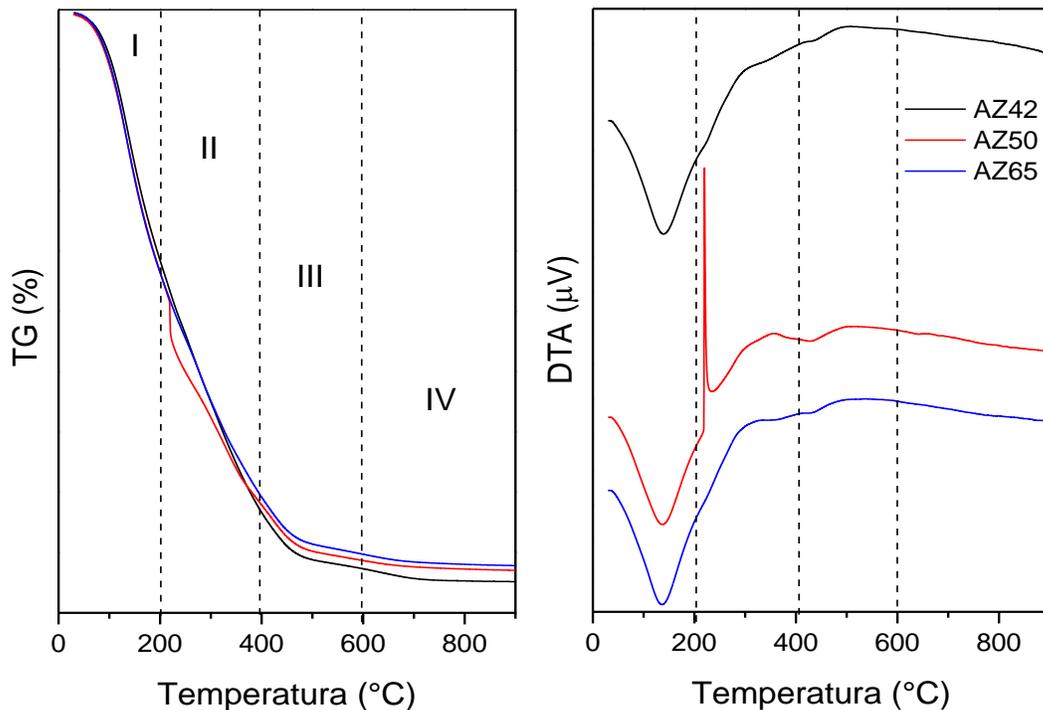


Figura 4. 3 Curvas de TGA y DTA para el óxido de AZ42, AZ50 y AZ65

La incorporación de la zirconia en los óxidos mixtos, con el método sol-gel, nos indica la formación y aglomeración de partículas con una incorporación menor de los componentes que no reaccionan y una distribución desordenada de los óxidos, lo que permitirá aprovechar las propiedades conferidas. En la serie AZ42 son los de menor pérdida de peso, corresponde a los óxidos más estables térmicamente.

4.1.3 Difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía UV-Vis de los soportes

En la **Figura 4. 4** se presenta el patrón de difracción de rayos X de la γ -alúmina y los óxidos mixtos. El difractograma de la γ -alúmina (*a*) exhibe amplios picos a 38.2°, 45.4° y 66.4° en 2θ . Los dos últimos picos están vinculados al reflejo de los rayos X de los planos de cristal (400) y (440), respectivamente, de la γ -alúmina cúbica. Por el contrario, el de los óxidos mixtos (**Figura 4. 4 b, c, d**) exhibieron solo una banda de intensidad amplia que alcanzó un máximo de $\sim 31,8^\circ$. Las marcas debajo de la gráfica denotan las líneas PDF (Base de datos de difracción de polvo) de zirconia monoclinica y tetragonal. No es fácil la identificación de un patrón de cristalinidad asociado a las líneas de zirconia, existe un efecto que indica que los óxidos mixtos son altamente amorfos. Al parecer la calcinación simultánea de los precursores de

óxido de zirconio y alúmina a 500 °C impidió la formación de estructuras cristalinas a gran escala de γ -alúmina y zirconia. Típicamente, los difractogramas de rayos X del material amorfo exhiben bandas de intensidad amplia acompañadas de un amplio fondo.

Santolalla y col. [59] utilizaron el análisis fractal para mostrar que el ruido de fondo en el patrón de rayos X puede proporcionar cierta información sobre el material amorfo. Se realizaron estudios para los óxidos de aluminio y zirconio no mezclados calcinados a diferentes temperaturas. Para el caso de los patrones de difracción de ZrO_2 calcinados a 400 °C durante 0.5 h y 5 h estos correspondieron claramente a un material cristalino. Además, estas muestras están constituidas por una mezcla de fases monoclinica y tetragonal, pero la muestra tratada durante 0.5 h es principalmente tetragonal y aquella tratada durante 5 h es principalmente monoclinica (este se utilizó para la preparación de los catalizadores). Estas fueron comparadas con las fichas cristalográficas (ICDD: 14-0534 y 24-1165), para la fase tetragonal y monoclinica, respectivamente (*Figura 4.4 e y f*).

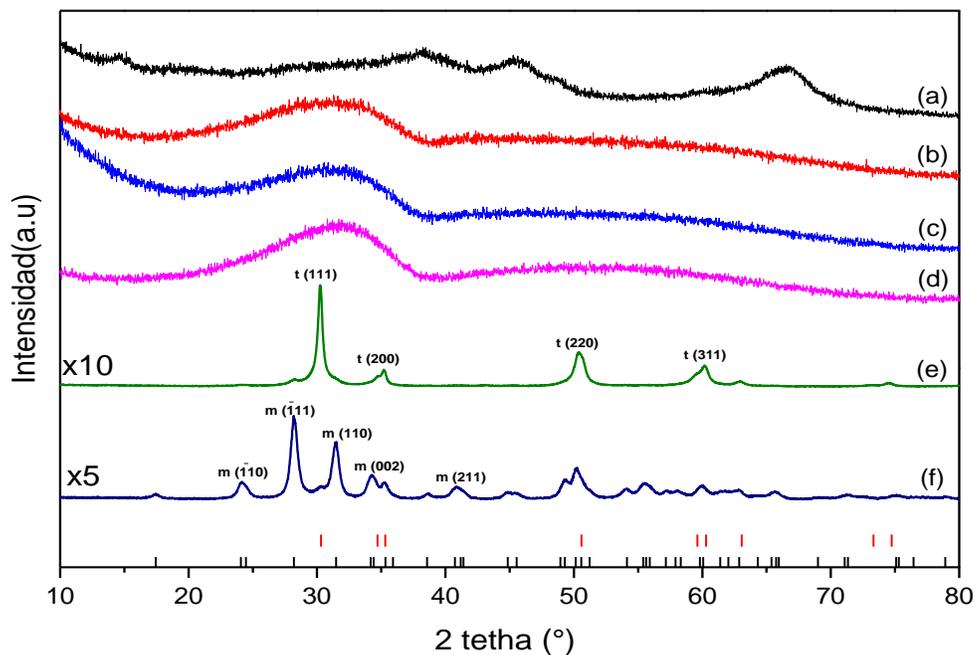


Figura 4. 4 Difractogramas de rayos X obtenido para los soportes calcinados a 400 °C (a) γ - Al_2O_3 (b) AZ-42 (c) AZ-50 (d) AZ-65 (e) ZrO_2 calcinado durante 0.5 h (f) ZrO_2 calcinado durante 5 h. Las marcas verticales en la parte inferior corresponden a las fases cristalinas tetragonales (superiores) y monoclinicas (inferiores) de ZrO_2 .

Aunque en los espectros para los óxidos mixtos Al_2O_3 - ZrO_2 los picos correspondientes a las fases individuales de Al_2O_3 y ZrO_2 no son detectables muestran un pico de difracción amplio de la ZrO_2 en fase tetragonal lo que nos indica la presencia de pequeños cristalitas muy dispersos.

Se efectuó la caracterización de los soportes simples y de los óxidos mixtos con DRS UV-Vis, los resultados se muestran en la **Figura 4. 5** donde se observa que el soporte de zirconia (ZrO_2) presenta un borde de absorción característico a 240 nm. Mientras que en los soportes mixtos se presenta un corrimiento a menores longitudes de onda y la intensidad de las señales es proporcional al contenido de zirconia. La señal característica en DRS para la zirconia es un indicativo de una mezcla de especies Zr^{+4} . El corrimiento hacia longitudes menores, observado en los óxidos mixtos, nos puede indicar que se incorpora zirconia al soporte con una alta dispersión.

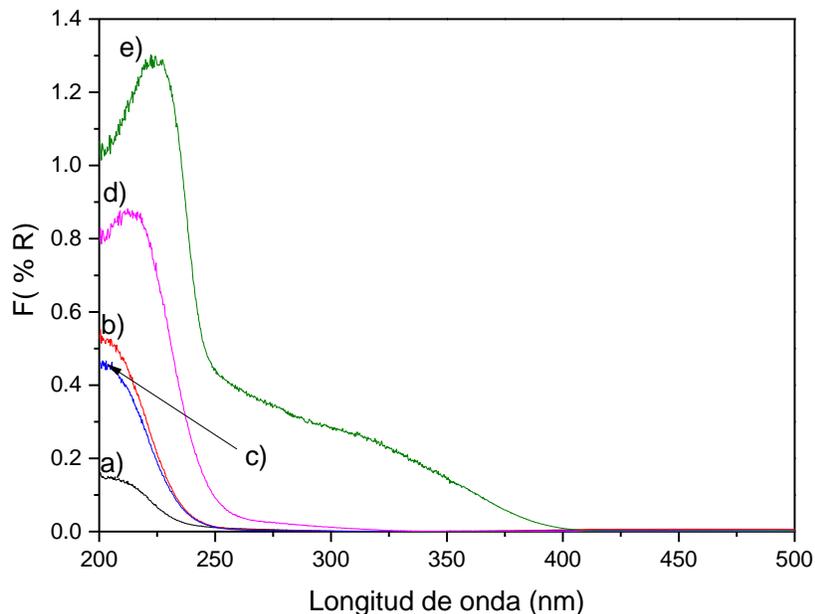


Figura 4. 5 Espectros UV-vis de los soportes. A) Al_2O_3 , b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65, e) ZrO_2

4.1.4 Caracterización de la superficie de los soportes por determinación del punto de isoelectrico (PIE)

Esta técnica permitirá conocer la interacción de las especies presentes en las disoluciones de impregnación con el soporte. Como esta interacción es en función del punto isoelectrico del soporte, es importante describir las condiciones de carga superficial que prevalecen en la superficie de un material. Al incorporar la ZrO_2 en la $\gamma-Al_2O_3$; se determinó el potencial electrocinético (ζ) y el punto isoelectrico (PIE) de cada uno de los soportes en función de su pH superficial y se muestra en la **Figura 4. 6**

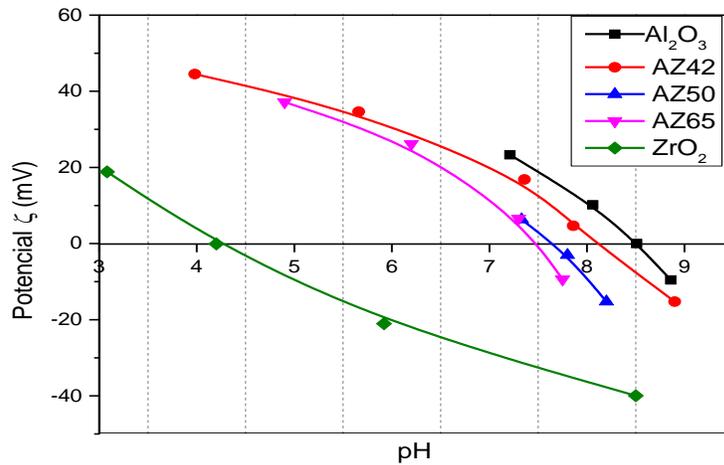


Figura 4. 6 Potencial zeta de los soportes

Los valores del punto isoelectrico (PIE), que corresponden al potencial electrocinético ($\zeta=0$) se obtuvieron con la intersección de los perfiles de potencial ζ y el pH como ordenada, los cuales se reportan en la **Tabla 4. 2**, destaca que el valor de PIE para γ -Al₂O₃ fue 8.5, el cual esta en acuerdo a lo reportado para esta fase de alúmina [60, 61, 62] y para ZrO₂ que fue 4.1 [63,64].

Tabla 4. 2 Punto isoelectrico de los soportes

Soportes	Composición ZrO ₂ %	PIE
Al ₂ O ₃	0	8.5
AZ42	42	8.1
AZ50	50	7.7
AZ65	65	7.5
ZrO ₂	100	4.1

En cambio los oxidos mixtos presentaron un valor entre 8.1-7.5, este disminuye al incorporar mayor proporción de zirconia en el material, la carga superficial en los oxidos mixtos puede definirse en función de la contribución de cada uno de los oxidos simples del soporte [65], estos valores nos indican que entre mayor contenido de zirconia la distribución es uniforme de los oxidos simples en su superficie [66], lo que provee condiciones superficiales adecuadas del soporte con ciertos iones en solución. Estas interacciones definirán las etapas subsiguientes de la impregnación, la cantidad y la dispersión de los sitios activos del catalizador .

Por lo observado anteriormente con la **Tabla 4. 2**, nos indica que el cambio del valor de PIE del material del oxido mixto Al₂O₃-ZrO₂, influye en la distribución de las especies metálicas durante la impregnación, considerando que la superficie del mismo está solo en contacto con agua, los iones que interactúan con

los sitios y determinan el potencial electrostatico son H^+ y OH^- [67]. De esta forma, la carga superficial es el resultado de una protonación de los grupos superficiales, que ocurre en dos etapas, el desplazamiento a valores de pH menores al PIE, se debe a que los óxidos intercambian aniones en ambientes que producen una carga positiva en la superficie y cuando el desplazamiento a valores de pH por encima del PIE conleva que los óxidos intercambian cationes en ambientes que resultan en una carga negativa en la superficie debido a la desprotonación de grupos superficiales formando aniones superficiales.

Cuando ocurre la etapa de impregnación de las especies de molibdeno presentes en el heptamolibdato de amonio estas cambian dependiendo del pH y la concentración, es por ello que se puede relacionar con el contenido que se depositará en la superficie del soporte dependiendo de su PIE [67]. En la literatura se reportan diferentes especies de Mo existentes en medio acuoso variando la concentración y el pH de la disolución [68], por lo que se hizo un cálculo teórico variando las especies de Mo utilizando el software MEDUSA del Instituto Real de la Tecnología de Suecia que se presentan en la **Figura 4. 7**

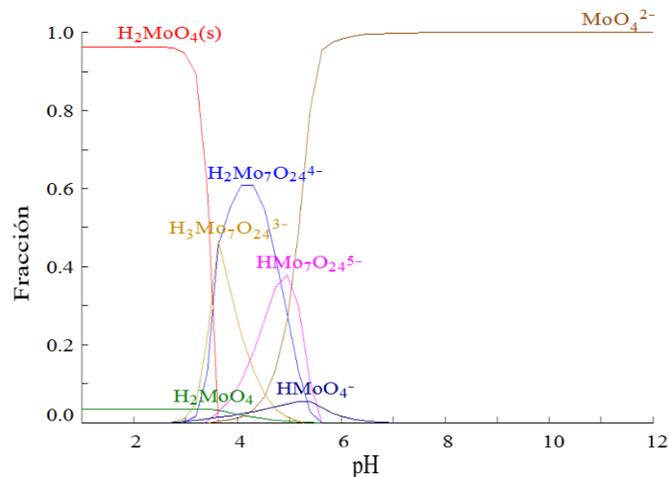


Figura 4. 7 Fracción de especies de Mo con respecto a la variación de pH

La impregnación de la solución de molibdeno en el soporte ocurre a un pH alrededor de 5.4, lo que nos indica que las especies que predominan son los polimolibdatos. Por lo tanto, cuando se tiene una disolución con pH menores que el IPE del soporte, las especies de Mo en solución tiene carga negativa como el caso de la alumina que tiene un IPE mayor que los otros soportes, lo que significa que interactúa fuertemente debido a que está cargado positivamente en la superficie, provocando mayor dispersión, pero una difícil sulfuración. En cambio, en los óxidos mixtos al incorporar la zirconia el IPE se modifica, lo que nos permite tener mayor carga positiva en la superficie que en la alumina, por lo tanto, las cargas

aniónicas de las especies de Mo se repelen, minimizando la interacción con el soporte para lograr especies que se sulfuren fácilmente.

4.2 Resultados de acidez del soporte

4.2.1 Termodesorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃) de los soporte

Esta técnica de caracterización se utilizó para comparar la acidez de los óxidos que se utilizaran como soportes en los catalizadores; se manejan tres rangos de temperatura de desorción de ≤ 250 °C, entre 250 400 °C y superior a 400 °C [69] que corresponden a centros débiles, medios y fuertes, respectivamente. La molécula básica de NH₃ puede ser adsorbida en el soporte físicamente o químicamente, ésta actúa como una base de Lewis porque dona un par de electrones al protón, lo que permite que interactue con las especies OH de los soportes, cuando se encuentra físisorbida se desorbe a menor temperatura, respecto cuando está quimisorbida. Los resultados de acidez obtenidos para los soportes calcinados a 400 °C se enuncian en la **Tabla 4.3**, en ella observamos que los sitios ácidos fuertes son aportados principalmente por la alúmina y conforme se incrementa el contenido de ZrO₂ disminuye los sitios fuertes. En el soporte AZ65 se disminuyo hasta un 39 % los sitios fuertes en el soporte, en cambio los sitios débiles incrementó ligeramente para los soportes AZ42 y AZ65, mientras que lo sitios medios tambien disminuyeron ligeramente.

Tabla 4.3 Cantidad de amoníaco desorbida de los soportes calcinados

Soporte	Sitios ácidos (mmol NH ₃ /g _{cat})			Total
	Débiles	Medios	Fuertes	
Al ₂ O ₃	0.57	5.26	15.66	21.49
AZ42	0.69	3.35	12.09	16.13
AZ50	0.61	2.64	11.99	15.24
AZ65	0.55	5.15	9.40	15.10
ZrO ₂	0.20	0.70	5.13	6.03

La presencia de sitios debiles al incorporar ZrO₂ y la moderación de los sitios totales confirman que la fase de ZrO₂ esta altamente dispersa en la fase de la alumina.

4.2.2 Reacción de deshidratación de alcohol (2-Propanol)

La reacción de descomposición de 2-propanol se utilizó para estimar la abundancia de sitios en la superficie del soporte. Esta reacción de deshidratación del 2 propanol a altas temperaturas [98], ocurre en sitios ácidos de Lewis que producen propileno. Por el contrario, la deshidrogenación del 2-propanol para formar acetona requiere sitios básicos de Brønsted. A bajas temperaturas se promueve la producción de

diisopropil-éter (DIPE) es promovido por una combinación de los sitios ácido/base de Lewis y los sitios básicos de Brønsted.

En la **Tabla 4. 4** se presenta las selectividad de reacción a 250 °C para la conversión de 2-propanol sobre los catalizadores de Al₂O₃, ZrO₂ y Al₂O₃-ZrO₂ calcinados a 400 °C. se observa que el principal producto de la reacción de 2 propanol utilizando alumina es propileno y su mecanismo es de tipo E1, esto puede deberse a que la alumina cuenta con sitios ácidos de Lewis, en caso contrario cuando se utiliza ZrO₂ el producto principal que se obtiene es acetona.

Cuando se utilizó el soporte mixto (Al₂O₃-ZrO₂), se observa como la selectividad a formar propileno disminuyó y aumentó el producto secundario acetona. La diferencias en los soportes mixtos podrían estar en función del contenido de Al⁺³ y Zr⁺⁴ y puede relacionarse con la generación de sitios ácidos debido a las diferencia en la coordinación de los cationes en la superficie. Es importante señalar que los resultados muestran que al incorporar Zr⁺⁴ genera una disminución en la capacidad específica de adsorción de amoníaco (μmol NH₃ m⁻²) en función del contenido, como se verá en los siguientes resultados.

Tabla 4. 4 Selectividad de los catalizadores S_P (Selectividad propileno), S_A (selectividad acetona) y S_E (selectividad diisopropil éter) en la reacción deshidratación del 2-Propanol a 250 °C

Soportes	T=250 °C		
	S_P	S_A	S_E
Al ₂ O ₃	92	6	2
AZ42	80	6	14
AZ50	76	21	3
AZ65	67	30	3
ZrO ₂	36	64	0

4.2.3 Espectroscopía de infrarrojo con adsorción de piridina

La adsorción de la molécula de piridina se encuentra dentro de la longitud de onda del infrarrojo medio. En los sitios ácidos de Brønsted, la piridina se adsorbe para formar el ion piridinio, teniendo como referencia la banda en 1545 cm⁻¹, mientras que la piridina se coordina con los sitios ácidos de Lewis, generando una banda en 1450 cm⁻¹. Al aplicar calentamiento a la muestra que contiene piridina adsorbida en su superficie, se puede observar que la desorción procede como una función de la temperatura de la muestra, por lo que se infiere que los sitios ácidos fuertes son los que se adsorben a altas temperaturas y de esta manera se puede obtener una evaluación cuantitativa de la distribución de la fuerza ácida presente en la superficie del soporte. Se consideran como quimisorbidos sólo aquellos sitios presentes en el espectro por arriba de los 200°C (la piridina fisisorbida ha desaparecido), pero la distribución a bajas

temperaturas también es importante para la caracterización del material. Normalmente se toman las absorbancias integradas bajo la curva de las bandas a 1545 cm^{-1} (Brønsted) y 1450 cm^{-1} (Lewis) diferentes temperaturas. En la región del espectro de 1400 a 1700 cm^{-1} (vibraciones del anillo aromático de la piridina) aparecen otras bandas; el análisis de estas bandas permite identificar los sitios ácidos definidos (Lewis o Brønsted) o conjugados (Brønsted-Lewis) del material, pero sólo las señales inicialmente descritas son tomadas para establecer la concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis [100].

En la

Figura 4. 8 se observa el espectro FTIR de los diferentes soportes a una temperatura de desorción de 300 °C , en la figura se observa como se define dos bandas a 1450 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} principalmente. En el espectro de ZrO_2 se observa la banda a 1607 cm^{-1} la cual nos indica la presencia de sitios ácido débiles de Lewis. En la Al_2O_3 se observan 2 bandas a 1622 y 1580 cm^{-1} lo que indica acidez Lewis relativamente fuerte [101]. En el caso de los oxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se puede observar dos tipos de sitios ácidos de Lewis, uno débil ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) y uno fuerte (1617 cm^{-1}), pero su proporción relativa depende de la composición de cada soporte, siendo más definido a 1617 cm^{-1} para el soporte AZ65, desapareciendo un poco más 1580 cm^{-1} , en cambio para el caso del AZ42 y AZ50 se define más el pico de 1580 cm^{-1} . Además otra banda característica que se observa es a 1450 cm^{-1} , esta se asigna a la piridina coordinada en un sitio ácido del tipo Lewis. También se puede observar la banda de absorción a 1490 cm^{-1} que está asociada a los sitios conjugados de Brønsted- Lewis.

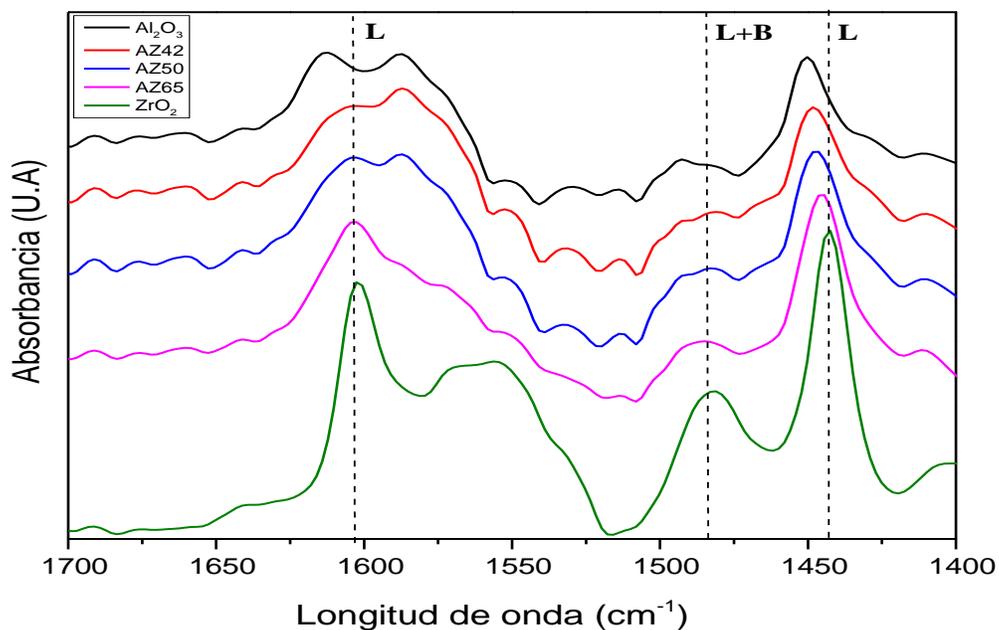


Figura 4. 8 Espectro FTIR de piridina absorbida para los diferentes soportes después de tratamiento térmico a 300 °C

Para obtener el perfil de cantidad de sitios ácidos de los soportes de la **Figura 4. 9** se tomaron las absorbancias integradas bajo la curva de la banda a 1450 cm⁻¹ (Sitio Lewis) diferentes temperaturas, donde se puede ver que la alúmina y el óxido de circonio presentan mayor cantidad de sitios ácidos fuertes con respecto a los óxidos mixtos, pero cabe destacar que están las otras bandas a 1490 cm⁻¹ y 1590 cm⁻¹ que nos indican que el ZrO₂ presenta una combinación de sitios Brønsted- Lewis.

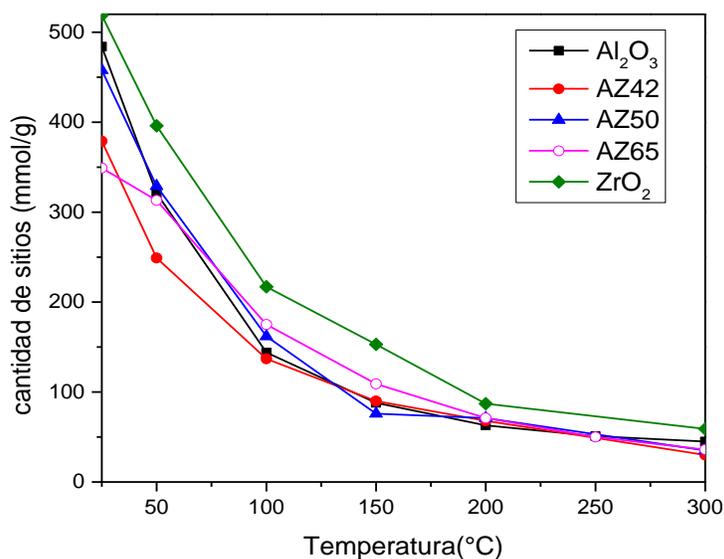


Figura 4. 9 Perfil de la cantidad de sitios ácidos de los soportes

Como se analizó en la literatura, los cationes coordinativamente insaturados expuestos en la superficie de los óxidos lugar a sitios ácidos de Lewis en la superficie. Es por ello, que las moléculas básicas pueden en consecuencia, interactuar con estos sitios formando un nuevo enlace de coordinación con el cation de la superficie [100], el amoníaco al ser más básico que la piridina en disolución. Nos puede dar información de la distribución de los sitios ácido-base con la incorporación de la ZrO₂ en el soporte y piridina específicamente de que tipos de sitios se encuentran.

4.3 Resultados de actividad de los soportes en la hidrodeseoxigenación del guayacol

La actividad catalítica de los soportes fue evaluada con la reacción de hidrodeseoxigenación del guayacol. Las velocidades iniciales de reacción para la HDO del guayacol se presentan en la **Figura 4. 10**, se muestra que la velocidad inicial de reacción de Al₂O₃ (se calculó por gramo) es 1.9 veces mayor a la del

óxido mixto (AZ42 y AZ50) y disminuye conforme aumenta el contenido de zirconia en el soporte. Finalmente, la velocidad del soporte de ZrO_2 es 7 veces menor que la de Al_2O_3 .

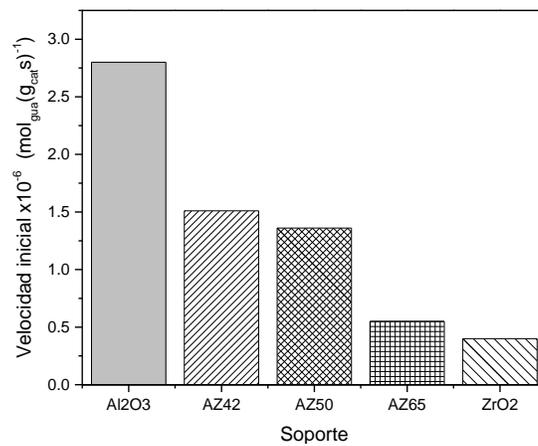


Figura 4. 10 Velocidad de reacción inicial de la HDO de guayacol a 5.4 MPa y 593 K para los soportes

Los productos obtenidos a 15 % de conversión del guayacol se muestran en la **Figura 4. 11** el producto principal obtenido por la reacción de la alumina es el catecol y el metilcatecol [24]. Estos se obtiene por la ruta de desmetilación y el metil que es producto de la reacción se une al catecol formando metilcatecol. Se debe destacar que esta ruta reacción es la indeseable según la literatura [24, 102], esto puede deberse a los sitios Lewis que se caracterizaron en el IR-piridina, a diferencia del soporte ZrO_2 que su principal producto fue fenol y catecol, que se forman a apartir de ruta de desmetoxilación y desmetilación respectivamente, el oxígeno de los oxi-compuestos (grupo metoxi) se absorbe en las vacantes de oxígeno en el soporte de óxido metálico a través de la interacción ácido/base de Lewis. Es por ello que los óxidos mixtos ($Al_2O_3-ZrO_2$) van a presentar selectividad a formar fenol y disminuir la formación de catecol conforme se incorpora ZrO_2 al soporte, con lo que nos demuestra que el ZrO_2 se distribuye en la matriz de Al_2O_3

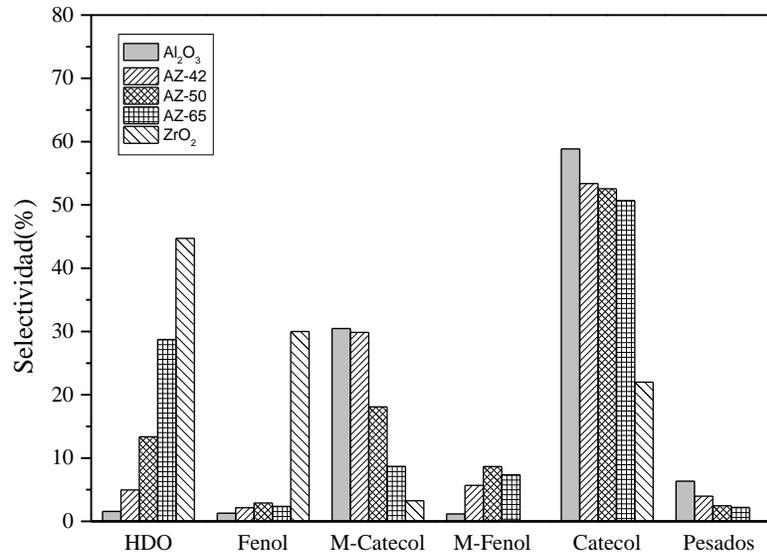


Figura 4. 11 Selectividad de los productos obtenido con los soportes solos a 15% de conversión del guayacol

4.4 Efecto de la incorporación de la ZrO₂ en el soporte

Las fases activas y los promotores juegan un papel importante en la actividad catalítica de HDO. Sin embargo, el soporte tiene un rol con la misma importancia, en éste se lleva a cabo la dispersión y estabilización de la fase activa. Además, algunos soportes proporcionan sitios activos tales como sitios de ácido Brønsted e interactúan con fases activas soportadas, formando nuevas fases activas en la superficie o en la interfase de los catalizadores.

Como se discutió anteriormente, los soportes pueden influir en la actividad, formación de coque y distribución de productos a través de diferentes rutas de reacción que se involucran en la HDO del guayacol. En el rendimiento del catalizador, el soporte puede influir a través de la acidez superficial, porosidad, interacción con las especies soportadas, entre otras.

Con las caracterizaciones realizadas al soporte pudimos comprobar que incorporar ZrO₂ a la alúmina ayuda a moderar la acidez del soporte permitiendo que pueda limitar la formación de coque, debido a la disminución de formación de catecol, metilcatecol y pesados como productos de la reacción, además que es posible la activación de compuestos oxi (defectos tales como vacantes de oxígeno y sitios de ácido Brønsted), que permite que haya mayor formación de fenol que por medio de dos rutas (DDO y HYD) podría formar productos de HDO tales como el ciclohexano.

Capítulo V: Resultados de caracterización de los precursores

5.1 Efecto de la calcinación en los precursores oxidados

5.1.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis)

Existe un factor importante en la preparación de los catalizadores que tiene gran incidencia en la actividad catalítica. Se trata de la interacción de las especies en las disoluciones de impregnación con el soporte. Es por ello que para conocer la coordinación de las especies oxidadas cuando ocurre la calcinación y cuando se secan a 120 °C, se realizó la caracterización por UV-Vis. La posición del máximo y el borde de absorción están correlacionadas con la dispersión de especies de MoOx y su coordinación [70]. Al aumentar la dispersión de especies en la muestra, el borde de absorción corre a longitudes de onda menores. En la **Figura 5. 1** *Espectro DRS UV-Vis Espectro de DRS UV de los catalizadores de Mo secos a 120 °C soportados en a) Al₂O₃, b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65, e) ZrO₂; b) Espectro de DRS UV de los catalizadores de Mo calcinados a 500°C* se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores impregnados con la sal molibdeno a diferentes tratamientos térmicos: a) secos a 120 °C y b) calcinados a 500 °C; en todos los catalizadores, los espectros muestran bandas de absorción en la región entre 200 y 400 nm que son asignadas a los iones de Mo (VI) con una configuración d⁰ debido a la transferencia de carga del ligando del metal O²⁻ a Mo⁺⁶ [71]. Además se observan bandas de absorción a 250 y 280 nm que se asignan a especies de Mo⁺⁶ en coordinaciones tanto tetraédrica como octaédrica, mientras que las especies de Mo en coordinación octaédrica se presentan a ~300 nm. Sin embargo la proporción de ellas cambia en función del tipo de tratamiento que se le dio a la muestra y el soporte que se utilizó

La **Figura 5. 1a)** corresponde a los catalizadores secos a 120 °C, se observa que sus máximos bordes de absorción están entre 230 y 270 nm, además las bandas de absorción son más finas y corren a menor longitud de onda con respecto a la **Figura 5. 1b)** lo que nos puede indicar que los catalizadores que tuvieron un tratamiento térmico a 500 °C, están altamente dispersos y tienen una mayor presencia de especies de Mo octaédricas. Se analizaron las energías de borde o banda prohibida (E_g), calculadas por el método propuesto por [72] ($[F(R_{\infty}) \times hv]_2$ vs hv). En la **Figura 5. 1** se presentan los valores que se obtuvieron para los diferentes soportes secos a 120 °C : 3.6 eV para Al₂O₃, 3.4 eV para AZ42, 3.2 eV para AZ50, 3.1 eV para AZ65, 2.8 eV para ZrO₂ y para los calcinados a 500 °C fueron 3.2 eV para Al₂O₃, 3.1 eV para AZ42, 3.05 eV para AZ50, 3.0 eV para AZ65, 2.8 eV para ZrO₂. La literatura menciona que las especies Mo^{VI} tales [Mo₂O₇]²⁻ y [MoO₄]²⁻ poseen energías de borde de 3.7 y 4.3 eV respectivamente y las especies octaédricas tales como MoO₃ y [Mo₇O₂₄]⁶⁻ muestran energías de borde de 3 y 3.4 eV respectivamente. Lo que nos indica que los catalizadores soportados en alumina, AZ42, AZ50 presentan más especies octaédricas y tienen cierto grado de aglomeración de especies de Mo en la superficie.

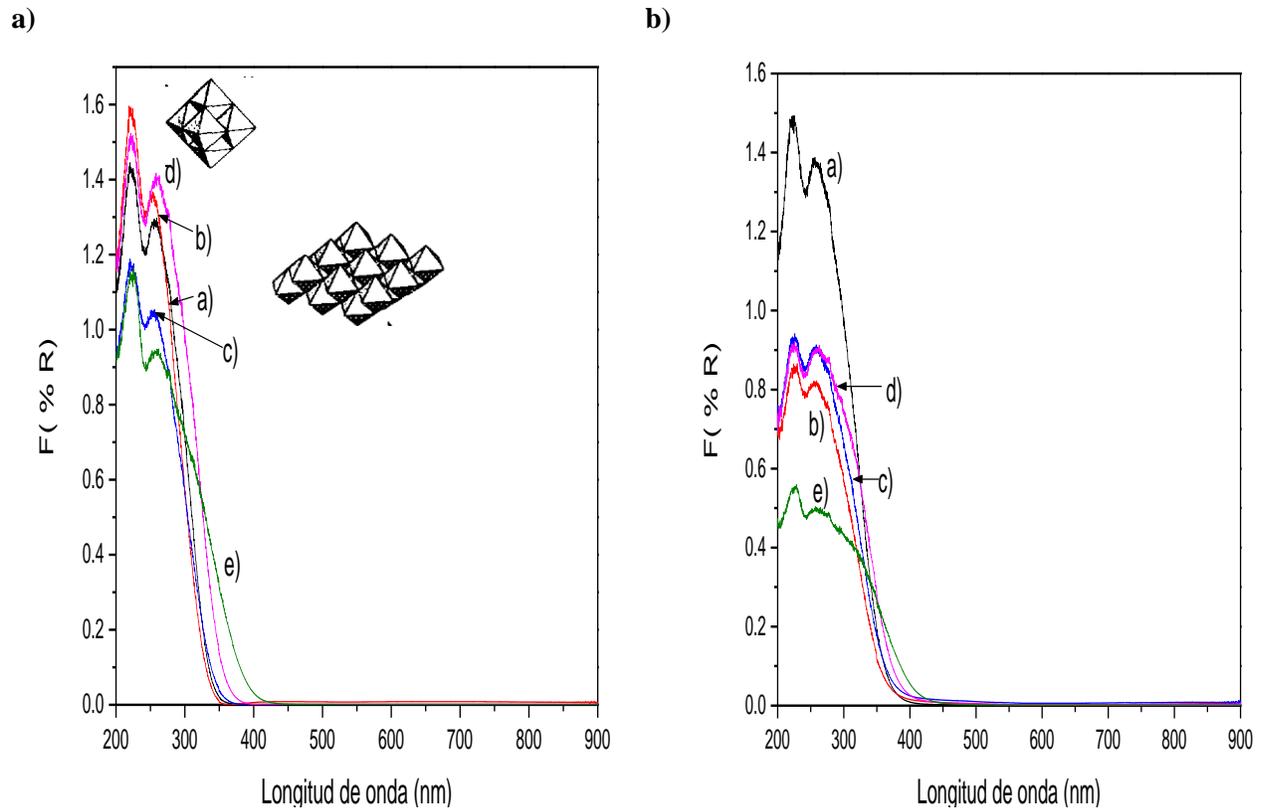


Figura 5. 1 Espectro DRS UV-Vis Espectro de DRS UV de los catalizadores de Mo secos a 120 °C soportados en a) Al_2O_3 , b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65, e) ZrO_2 ; b) Espectro de DRS UV de los catalizadores de Mo calcinados a 500°C

Para obtener mas información sobre las especies soportadas, se correlacionaron con el número de átomos de Mo cercanos obtenidos a partir de la ecuación de Weber: $N_{\text{Mo}}=16-3.8 \cdot E_g$. Estos se muestran en la **Figura 5. 2**, donde se observa la disminución en el tamaño de la estructura conforme aumenta la energía de borde. El catalizador soportado en Al_2O_3 presentó mayor energía de borde, lo que da como resultado mayor número de vecinos cercanos debido a la mayor concentración de especies tetraédricas de Mo presentes, en el caso catalizador seco a 120 °C (~2 vecinos) y calcinado a 500 °C (~3 vecinos). En tanto los catalizadores soportados en óxidos mixtos (Al_2O_3 - ZrO_2) muestran mayor número de vecinos cercanos, confirmando la coordinación octaédrica y partículas más grandes de las especies de Mo-O cuando los soportes están secos (~3 vecinos) y cuando están calcinados (~4 vecinos). En los catalizadores de Mo soportados en AZ65 se aprecia que se acercan a las especies de MoO_3 . Sin embargo, ya que no puede descartarse el traslape producido por la zirconia del soporte para estas energías de borde; en una aproximación, las especies octaédricas presentes en estos catalizadores serían más parecidas a $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ que a MoO_3 [73]

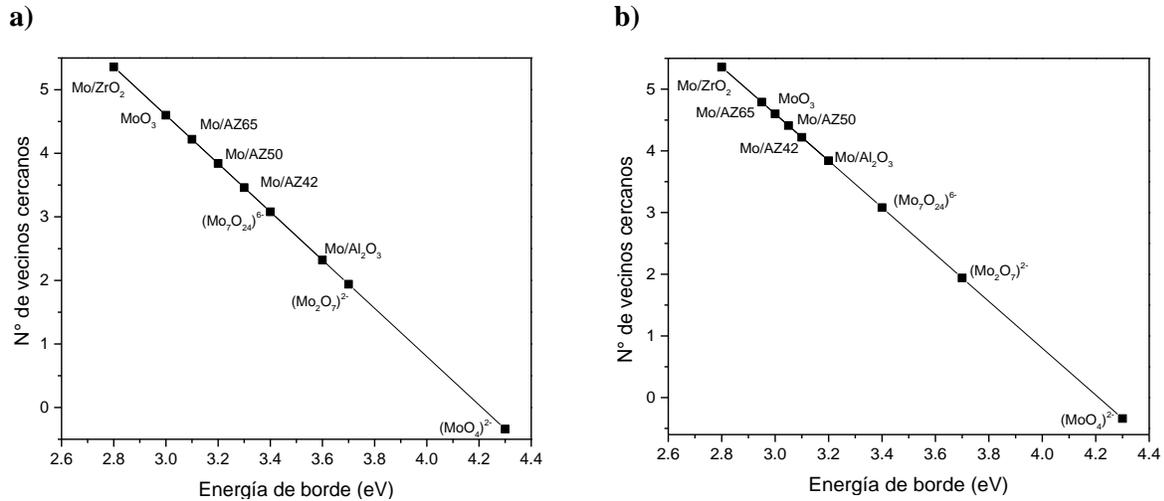


Figura 5. 2 Correlación entre la energía de borde y el número de vecinos cercanos a los catalizadores de Mo soportado en :Al₂O₃, AZ42, AZ50, AZ65, ZrO₂ a) secos a 120 °C y b) calcinados a 500 °C

Este resultado puede ser asociado a las interacciones de los molibdatos en solución con las cargas superficiales de los soportes. Como se describió anteriormente, el punto isoeléctrico de la alúmina es mayor que el de los óxidos mixtos y la zirconia, es decir, tiene mayor número de cargas positivas, por tanto, los aniones de Mo se anclan con mayor fuerza al soporte. En caso contrario, al disminuir el número de cargas positivas superficiales, los aniones de Mo se repelen y su interacción es débil. Durante el proceso de calcinación, las especies tienden a aglomerarse y formar partículas de MoO_x más grandes que son más fáciles de reducir y esto podría dar lugar a mayor sulfuración de la fase activa.

5.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR de los catalizadores calcinados a 500 °C se presentan en la **Figura 5. 3**. En la **Figura 5.3 a)** el Mo/Al₂O₃ muestra dos picos intensos en el rango de 520 °C y otro 850 °C. El primer pico está asignado a la reducción de Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴ (MoO₃ → MoO₂), el cual consiste en la reducción de los cristales de MoO₃ y el segundo pico a temperaturas más altas >810 °C se atribuye a la reducción de Mo⁺⁴ → Mo⁰ (MoO₂ → Mo) [74]. Para el caso de los catalizadores soportados en óxidos mixtos se observa que el primer y el segundo pico se presentan a menor temperatura en cuanto aumenta el contenido de ZrO₂ en el soporte. Los catalizadores de Mo soportados en AZ42, AZ50 y AZ65 presentan una primera etapa de reducción a 420 °C y para los soportes AZ50 y AZ65 a 490 °C, esta primera etapa de reducción de las especies de Mo asignada a la reducción parcial de la especie octaédrica Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴ (~360 °- 560 °C) la cual ocurre en la superficie del soporte y la segunda región se considera a la reducción de las especies octaédricas Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴ y MoO₂ cristalino generado a partir de la aglomeración de las especies de MoO₃ [75]. En la última región, a altas temperaturas está asociada a la reducción de especies

cristalinas de MoO_2 de $\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}^0$. Finalmente, en el catalizador de Mo soportado en ZrO_2 se observan solo dos regiones definidas, la primera región de reducción de las especies octaédricas de Mo ($400\text{ }^\circ\text{C}$), la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas junto con la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$.

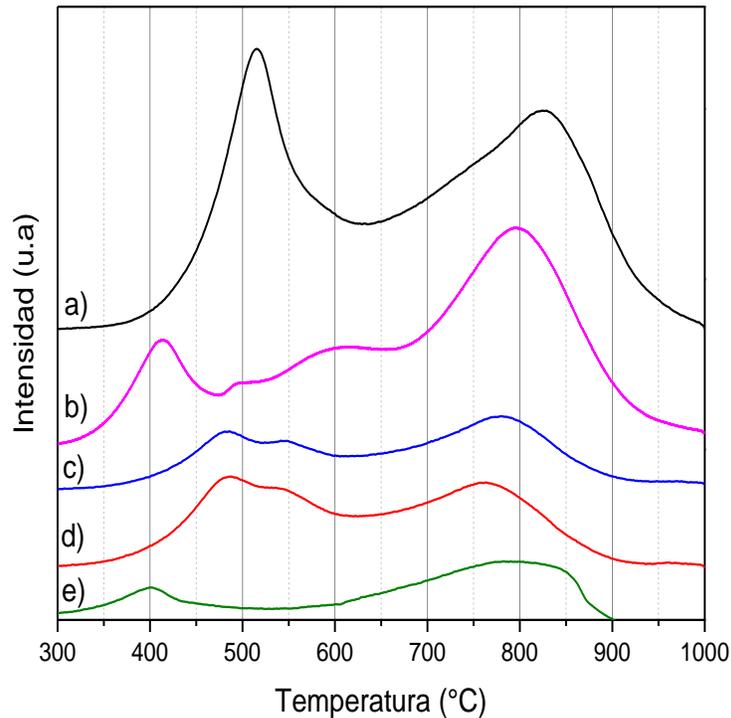


Figura 5. 3 Termogramas de los catalizadores calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de Mo soportados en a) Al_2O_3 , b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65, e) ZrO_2

5.1.3 Actividad catalítica de los catalizadores sulfurados de Mo soportados en la hidrodeshidrogenación del guayacol

Los catalizadores más utilizados para HDO son los que se encuentran soportados en alúmina, aunque muestran en algunos casos una alta actividad, pueden presentar una rápida desactivación, es por ello que en este apartado se probaron los distintos soportes. En **Tabla 5. 1** se muestran las velocidades iniciales de la reacción de HDO de guayacol utilizando el catalizador MoS_2 con diferentes soportes, en esta se observa que el $\text{MoS}_2/\text{ZrO}_2$ presentó la menor actividad catalítica, pero el producto principal de este catalizador fue fenol, con una cantidad pequeña de los productos metilados. En el caso de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aunque presentó mayor actividad catalítica, su principal producto fue el catecol y el segundo producto en formarse fue el fenol.

Tabla 5. 1 Velocidad de reacción inicial de la HDO de guayacol a 5.5 MPa y 593 K para los catalizadores MoS₂ soportados

Catalizador	Velocidad inicial de reacción [x 10 ⁻⁶ mol _{gua} (g _{soporteS}) ⁻¹]
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	8.9 ± 1.02
MoS ₂ /AZ-42	5.7 ± 0.9
MoS ₂ /AZ-50	3.6 ± 0.6
MoS ₂ /AZ-65	3.7 ± 0.5
MoS ₂ /ZrO ₂	1.5 ± 0.2

En la **Figura 5. 4** se muestra la selectividad de los productos al 20 % de conversión del guayacol; se observa como el producto principal de MoS₂ soportado en alúmina es catecol y fenol esto nos indica que sigue la ruta de demetilación, el cual subsecuente se produce la deoxigenación donde se forma al fenol como otro de los productos principales. En la misma gráfica se observa que en los catalizadores soportados en los soportes mixtos aumenta el porcentaje de selectividad a fenol y hay un decremento en la formación del catecol, lo que nos indica que al incorporar zirconia en el soporte se promueve la ruta conocida como demetoxilación la cual produce fenol directamente, provocando que además se produzca menos productos metilados (metil-catecol, metil fenol) y por lo tanto que los productos pesados no se formen, que son los precursores de la formación de coque en la superficie del catalizador, que promueven la desactivación del catalizador.

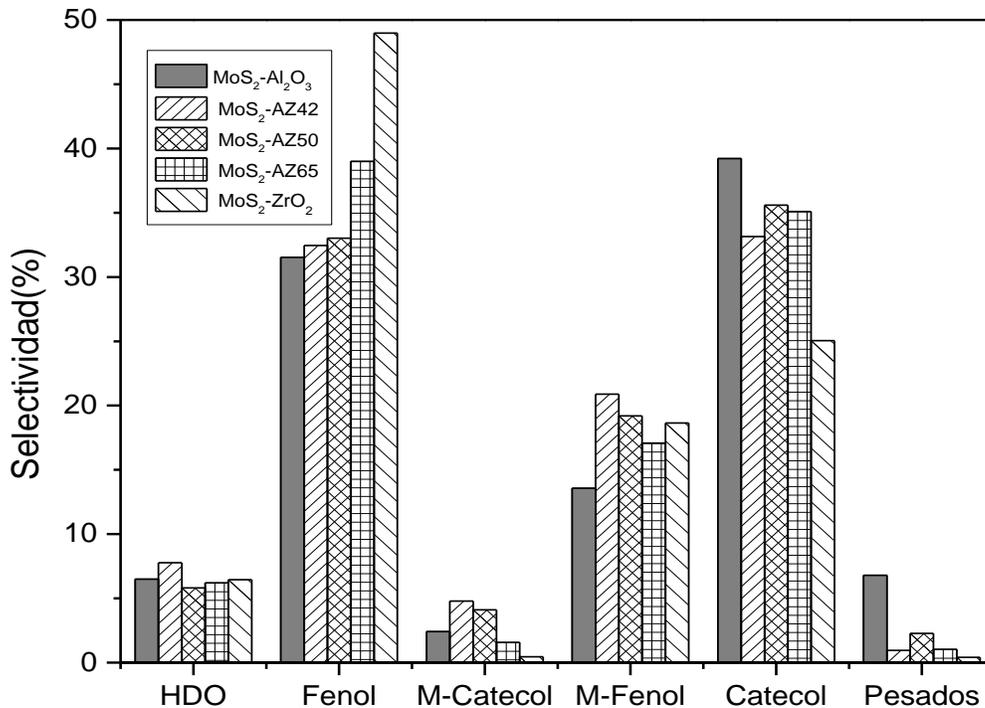


Figura 5. 4 Selectividad de los productos obtenido con lo catalizadores MoS₂ soportados al 20 % de conversión del guayacol

5.2 Efecto de la incorporación del Ni a los catalizadores de MoS₂ soportados

5.2.1 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

Los resultados para los catalizadores NiMo soportados sintetizados y calcinados a 500°C se muestran en la **Figura 5.5**. Se observa que los espectros muestran bandas de absorción en la región entre 200-400 nm que son asignadas a los iones Mo (IV) con una configuración d⁰ debida a una transferencia de carga de ligando a metal: O²⁻ a Mo⁶⁺. Cabe mencionar que esta región se atribuye a especies tetraédricas (molibdatos) de Mo que se encuentra entre los 200–260 nm, mientras que la región de las especies octaédricas (polimolibdatos) se ubica entre los 300-320 nm [36, 70] . En todos los casos, la posición de las bandas de absorción mostradas indican una mezcla de especies de Mo octaédricas y tetraédricas [76]. Sin embargo, la proporción de cada una de ellas cambia conforme se incorpora mayor contenido de ZrO₂ en el soporte utilizado. Estas bandas de absorción se ven desplazadas hacia el visible, en los catalizadores con el soporte de Al₂O₃ se centra en 250 nm, AZ42 en 255 nm, AZ50 en 255 nm, AZ65 en 270 nm y ZrO₂ en 290 nm.

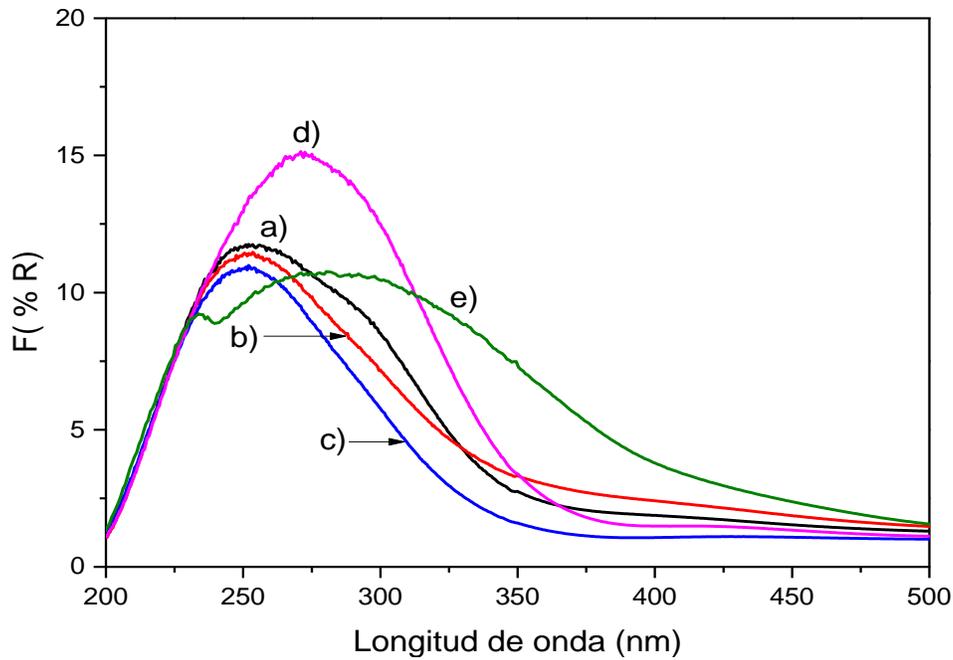


Figura 5. 5 Espectros UV-vis de los catalizadores con NiMo y calcinado a 500°C. a) NiMo-Al₂O₃, b) NiMo-AZ42, c) NiMo-AZ50, d) NiMo-AZ65, e) NiMo-ZrO₂

Las energías de borde o banda prohibida (E_g) determinadas a partir de los espectros de la **Figura 5. 6** se presentan en la **Tabla 5. 2**. Los valores de E_g calculados para los catalizadores son cercanos a ~2.6

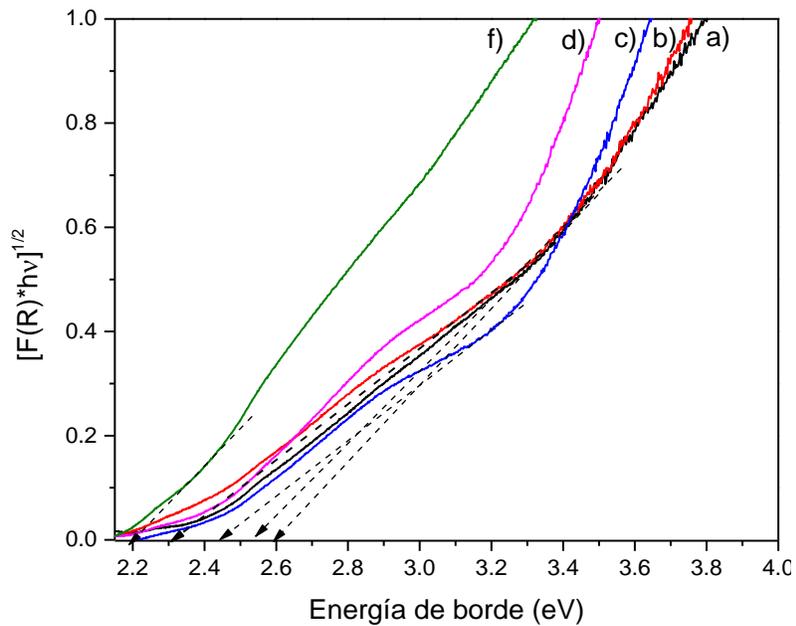


Figura 5. 6 Energía de borde de los soportes calcinados a 500 °C, a) NiMo-Al₂O₃, b) NiMo-AZ42, c) NiMo-AZ50, d) NiMo-AZ65, e) NiMo-ZrO₂

Tabla 5. 2 Energías de borde de los catalizadores de NiMo en los distintos soportes

Catalizadores	% ZrO ₂	Eg
NiMo/Al₂O₃	0	2.6
NiMo/AZ42	42	2.5
NiMo/AZ50	50	2.4
NiMo/AZ65	65	2.3
NiMo/ZrO₂	100	2.2

Los catalizadores usualmente se calcinan a temperaturas entre 400 y 600 °C antes de sulfurar. Esta temperatura es suficientemente alta para asegurar la descomposición completa de las sales metálicas usadas en la impregnación, pero suficientemente baja para prevenir reacciones de estado sólido no deseado, por ejemplo: los que ocurren entre los óxidos metálicos y el soporte. Otro de los parámetros importantes en el proceso de calcinación son la velocidad de calentamiento y el tiempo de duración a la temperatura final.

5.2.2 Caracterización por reducción a temperatura programada (TPR)

Para investigar la interacción entre los soportes y los metales activos, los catalizadores de NiMo soportados fueron sometidos a la prueba de reducción a temperatura programada. Los perfiles de TPR de todos los catalizadores de NiMo se muestran en la **Figura 5. 7**; se observan dos máximos de reducción en el intervalo de 400-800°C. En el termograma de TPR de Al₂O₃ (**Figura 5. 7 a**) el primer pico de reducción fue a 400 °C que se atribuye a la reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ de especies poliméricas Mo octaédrica, que débilmente se encuentran unidas a los soportes y el pico a aproximadamente ~780 °C comprende la reducción profunda de todas las especies de Mo, incluyendo especies Mo tetraédricas altamente dispersas y la segunda etapa de reducción de la especie Mo polimérica octaédrica de Mo⁺⁴ a Mo⁰.

En cuanto a los catalizadores en los soportes modificados con ZrO₂ se observa que los patrones de TPR para AZ42 (**Figura 5. 7b**) son muy similares al de Al₂O₃ aunque las áreas integrales relativas del segundo pico disminuyeron ligeramente; la primera etapa de reducción de las especies octaédricas Mo ocurrió a 395°C y la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas junto con la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico fue ~760 °C. En el catalizador soportado en AZ50 (**Figura 5. 7c**) la primera etapa de reducción de las especies octaédricas Mo ocurre a 390°C y la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas junto con la primera etapa de reducción de Mo tetraédrico ocurre ~750 °C y en el soporte

AZ65 (*Figura 5. 7d*) se vio un desplazamiento a temperatura más baja de la etapas de reducción, la primera ~ 360 °C y la segunda ~ 720 °C. En el catalizador con el soporte ZrO_2 (*Figura 5. 7e*) el primer pico aparece ~ 320 °C y el segundo pico ~ 700 °C, lo que indica que la incorporación de ZrO_2 en los soportes resultó en una más fácil reducción de los catalizadores. Esto podría sugerir que la incorporación de ZrO_2 , en los soportes está disminuyendo la interacción entre el metal activo y los soportes de los óxidos mixtos, para formar otras especies Mo que son más fáciles de reducir.

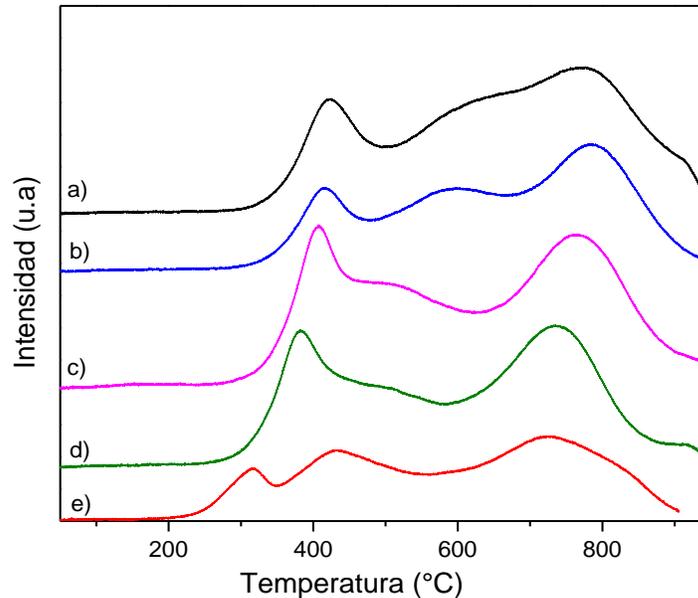


Figura 5. 7 Termogramas de los catalizadores de NiMo soportados en a) Al_2O_3 , b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65, e) ZrO_2

5.2.3 Caracterización de la acidez de las especies sulfuradas por TPD de amoníaco

La temperatura de desorción de amoníaco se usó para la determinación de la acidez total de los catalizadores. En la literatura se menciona que el amoníaco puede ser absorbido sobre el catalizador física o químicamente; debido a que el amoníaco es una base fuerte se espera que interactúe con las especies OH que son las responsables de la acidez de los soportes. En esta técnica, la fuerza de los sitios ácidos se deduce considerando la temperatura, a partir de la cual el amoníaco adsorbido comienza a desorberse. Existen tres rangos de temperaturas de desorción de ≤ 250 °C, entre 250- 400 °C y superiores a 400 °C [69, 78] que corresponden a sitios ácidos débiles, medios y fuertes, respectivamente. Los resultados se muestran en la *Figura 5. 8* para los catalizadores de NiMo soportados en: a) Al_2O_3 , b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65, e) ZrO_2 .

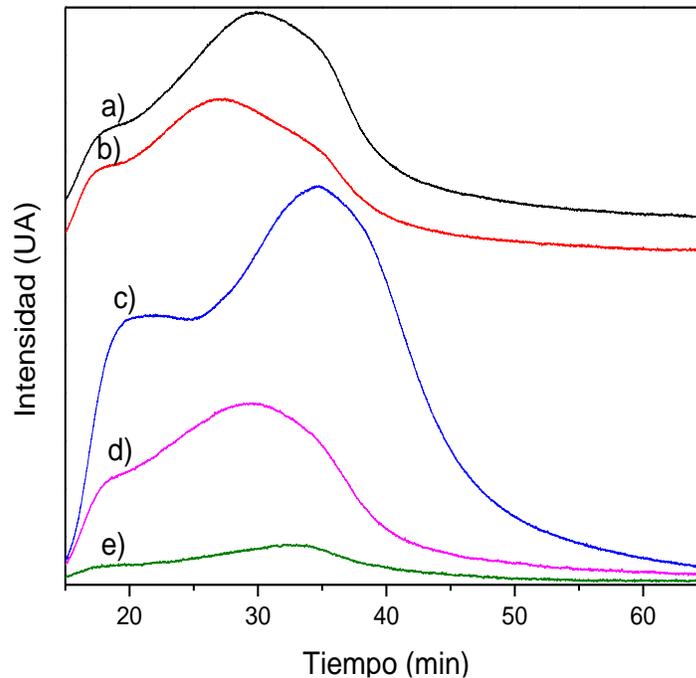


Figura 5. 8 TPD- NH_3 de los catalizadores de NiMo soportados en a) Al_2O_3 , b) AZ42, c) AZ50, d) AZ65, e) ZrO_2

Los resultados de los sitios ácidos expresados en μmol de amoníaco desorbido se recogen en la **Tabla 5. 3**. La acidez total de las muestras se calculó sumando los sitios ácidos débiles, medios y fuertes obtenidas después del ajuste de las curvas gaussianas experimentales. El catalizador de NiMo/ Al_2O_3 tiene una acidez total mayor y más sitios fuertes con respecto al catalizador NiMo/ ZrO_2 , es interesante que en medida que se incorpora zirconia en el soporte se confirma lo que se analizó en la adsorción de piridina de los soportes solos, que se modera la acidez total y que los sitios fuertes disminuyen y los sitios medios son prácticamente iguales en todos los catalizadores.

Tabla 5. 3 Acidez de los catalizadores de NiMo

Muestra	Concentración de sitios ácidos [$\mu\text{mol g}^{-1}$]			
	Acidez total	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes
NiMo/ Al_2O_3	57.22	2.23	13.65	41.34
NiMo/AZ42	46.85	2.60	12.47	31.77
NiMo/AZ50	38.23	2.68	12.07	23.49
NiMo/AZ65	29.61	2.36	12.92	16.20
NiMo/ ZrO_2	18.21	0.75	2.17	15.29

5.2.4 Espectroscopia RAMAN de las especies de NiMo

En la espectroscopia Raman se proporciona información sobre la coordinación de los sitios metal-óxido e incluso de la distribución espacial de las fases a través de una muestra. En este apartado se analizó la muestra, NiMo/AZ42. Para la especie de níquel el espectro de Raman mostraría una banda a 490 cm^{-1} para las especies $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{+4}$. Sin embargo, la baja concentración de níquel no permite la asignación del desplazamiento Raman. Por otro lado en la **Figura 5. 9** se muestra una banda a 897 cm^{-1} que le corresponde al modo de vibración Mo=O del $[\text{MoO}_4]^{-2}$ y otra banda a 943 cm^{-1} correspondiente a $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$, como lo sugiere por Lara y col, 2010 [76], esto es, que el Ni permite la polimerización de $[\text{MoO}_4]^{-2}$ a $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$. La caracterización UV-Vis mostró la existencia de especies $[\text{MoO}_4]^{-2}$, entonces el Mo_4O_2 impregnado reaccionaría con las especies del M-OH (M=Al, Zr). La fuerte interacción causaría la ausencia de modos de vibración en el desplazamiento Raman ($830\text{-}970\text{ cm}^{-1}$) y solo mostraría el modo de vibración Mo-O-Mo que aparece en desplazamiento Raman ($560\text{-}510\text{ cm}^{-1}$) [79, 80,81].

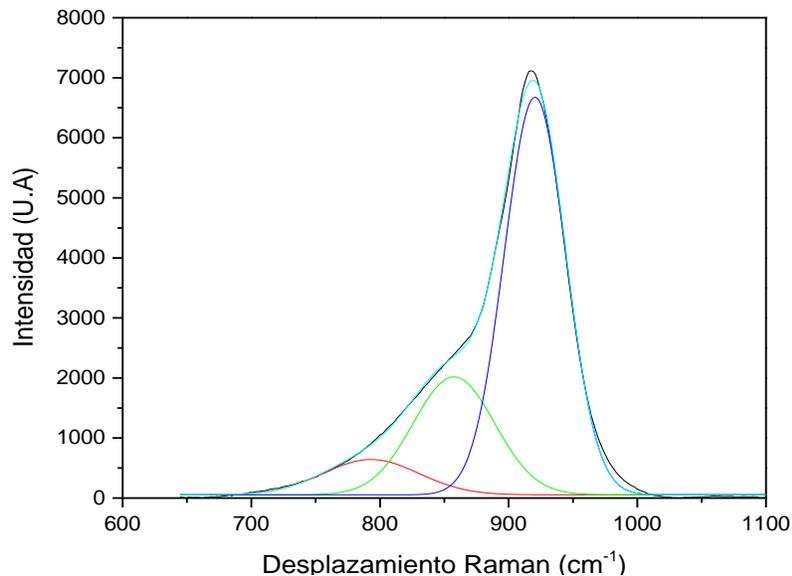


Figura 5. 9 Espectro Raman del catalizador NiMo/AZ42

Capítulo VI: Resultados de los catalizadores sulfurados

6.1 Hidrodesoxigenación del guayacol

6.1.1 Actividad catalítica de los catalizadores NiMo sulfurados

La actividad catalítica de los catalizadores sulfurados de NiMo/ Al₂O₃, NiMo/ ZrO₂, NiMo/AZ(X) (X=42, 50, 65) fue evaluada con la reacción de guayacol, usando como solvente hexadecano.

El desempeño de los catalizadores soportados en los distintos óxidos mixtos y simples se debe a las características de la fase activa. En esta sección se presentan posibles correlaciones del desempeño catalítico con la caracterización de la fase activa. Finalmente se discute el papel de los soportes y sus características en el catalizador de HDO. Un esquema de reacción general de la transformación del guayacol con H₂ y catalizadores de sulfuro de metal de transición, propuesto por Bui y col. [22] se observa en la *Figura 6.1*

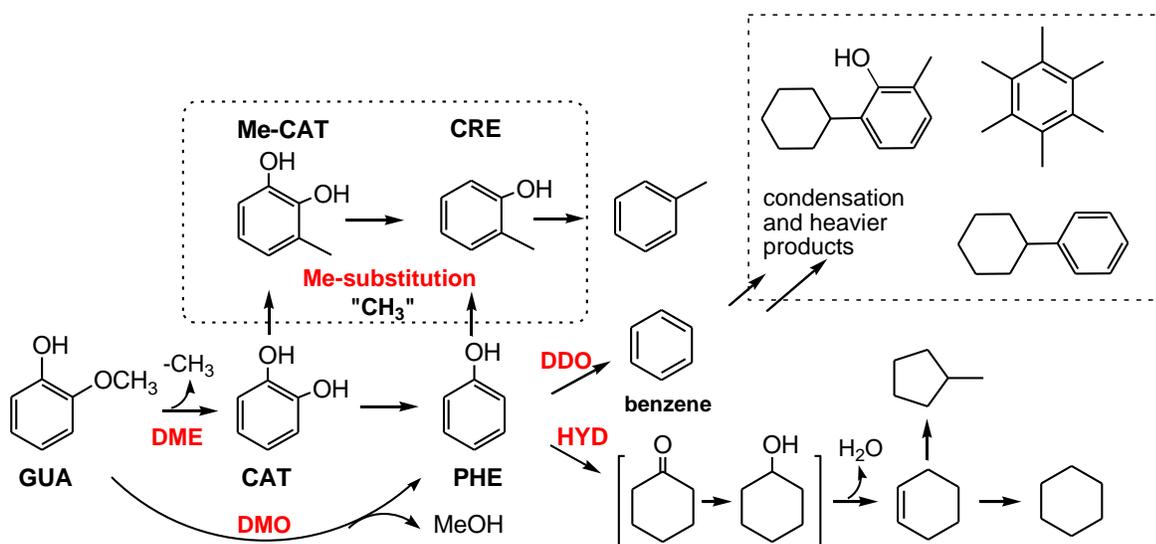


Figura 6.1 Esquema de reacción del guayacol en HDO [22]

El guayacol generalmente reacciona primeramente retirando el grupo metil del guayacol para producir catecol, que posteriormente se desoxigena para formar fenol. En este punto puede haber dos rutas de reacción la ruta DDO (desoxigenación directa) y la ruta HYD (hidrogenación). Este resultado se explica por la existencia de un tipo especial de sitios activos para cada una de las dos rutas [82], estos son sitios de hidrogenación y de hidrogenólisis ó sitios τ y σ , respectivamente, según lo antecedentes en la literatura [22,24]. La ruta de HDO que sigue la molécula depende de la cantidad de sitios activos, su distribución entre los sitios τ y σ en el catalizador, la actividad de cada sitio y la estructura de la molécula. Como se ha mencionado el comportamiento catalítico cambia en función del soporte y la presencia del promotor.

En la **Tabla 6. 1** se muestran los resultados de la reacción del guayacol; se observa que el catalizador NiMoS/AZ42 es el más activo de la serie, lo que nos indica que los catalizadores soportados en óxidos mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) siguen una tendencia en mejorar la actividad catalítica. Además, se muestra un incremento en la actividad con la incorporación de Ni en el catalizador, con respecto a los catalizadores de MoS_2 . El catalizador NiMoS /AZ-42 presentó una actividad 1.5 mayor respecto al catalizador sin promoción $\text{MoS}_2/\text{AZ-42}$.

La selectividad al 20 % de conversión mostrada en la **Figura 6. 2** que el producto del catalizador NiMoS/ Al_2O_3 que se forma principalmente es catecol que se obtiene a partir de la ruta de desmetilación. Ese grupo metil se une nuevamente al catecol, formando el metilcatecol que es el otro producto principal lo que nos indica que este catalizador, puede estar llevando la desmetilación en sitios ácidos del soporte, como se comprobó en la actividad del soporte o los sitios ácidos en el sulfuro metálico [22,24]. Además de ser una reacción termodinámicamente favorable [102].

Con el catalizador NiMoS/ ZrO_2 tiene un comportamiento similar, como la actividad catalítica del soporte su producto principal fue fenol que se forma a partir de la ruta de desmetoxilación, lo interesante que este catalizador forma productos de HDO (benceno, ciclohexano, ciclohexeno, ciclohexanol).

Con los catalizadores de NiMoS/AZ (42, 50, 65) tiene una tendencia a que mayor contenido de ZrO_2 se incorpora en el soporte, disminuye la formación de catecol y metilcatecol y aumenta la formación de fenol. En el caso particular del NiMoS/AZ42 se observa como también aumenta la formación de productos de HDO. Otro punto importante que se observa en la **Figura 6. 2** es que al incorporar al Ni en el catalizador, la selectividad se modifica y permite también formar productos de HDO (ciclohexano, ciclohexeno, benceno, ciclohexanol) y esto puede deberse a la función hidrogenante del Ni [90]

En la **Figura 6. 3** se presenta el rendimiento de productos los catalizadores. Se observa que el principal producto que se obtiene de las reacciones es el ciclohexano y en segundo lugar se producen los compuestos metilados con un rendimiento alrededor del 15 % y se observa que estos compuestos metilados disminuyen conforme se aumenta el contenido de zirconia en el soporte, lo que indica que el incorporar zirconia como ya lo analizamos ayuda a moderar la acidez del soporte, permitiendo la hidrogenación del anillo aromático del fenol. Esto da lugar a la formación un compuesto intermediario, el cual a partir del enlace σ de C-OH (385 kJ/mol) con una energía de enlace menor que el $\text{C}_{\text{AR}}\text{-OH}$ (468 kJ/mol) puede romperse más fácilmente [83,84]. Después ocurre la deshidratación formando el enlace C=C, para formar el ciclohexeno y rehidrogenando el doble enlace formando finalmente, al ciclohexano. El soporte juega un papel importante, debido a que mostró actividad catalítica y selectividad para formar

fenol y disminuir la formación de catecol, el cual es un precursor para formar productos metilados, que provocan la desactivación del catalizador.

Tabla 6. 1 Velocidad de reacción inicial de la HDO de guayacol a 5.4 MPa y 593 K para los catalizadores NiMoS

Catalizador	Velocidad inicial de reacción [x 10 ⁻⁶ mol _{gua} (g _{soporte} S) ⁻¹]
NiMoS/Al ₂ O ₃	6.7 ± 1.20
NiMoS /AZ-42	8.6 ± 1.21
NiMoS /AZ-50	6.3 ± 0.75
NiMoS /AZ-65	5.2 ± 0.65
NiMoS /ZrO ₂	1.8 ± 0.24

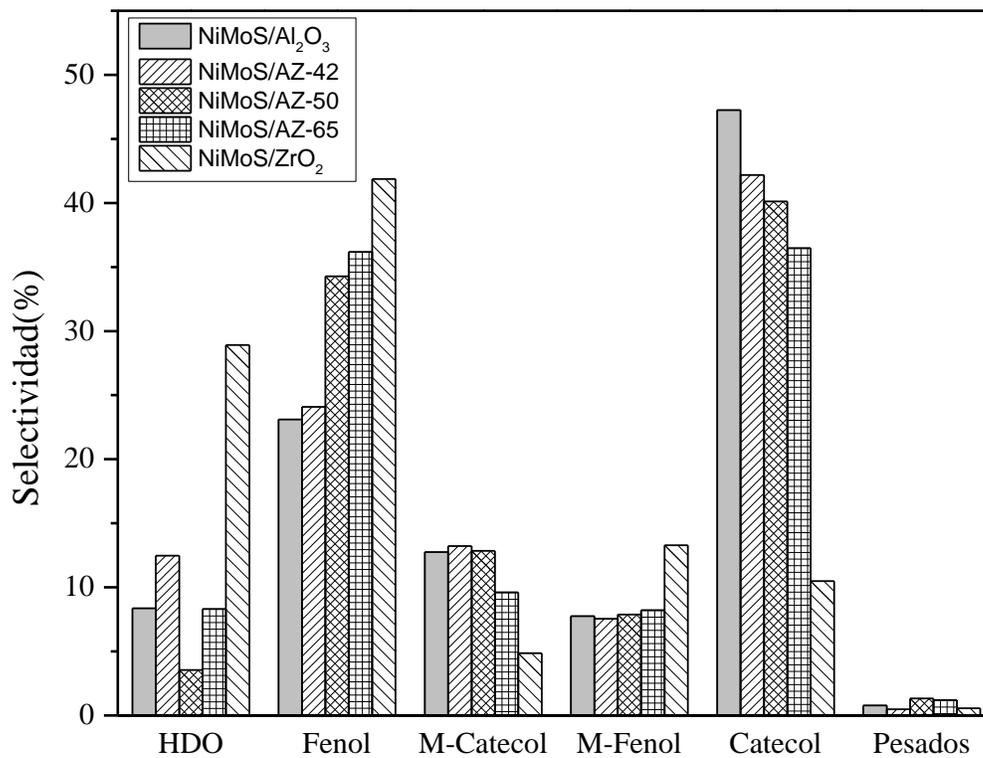


Figura 6. 2 Selectividad de los productos obtenido con lo catalizadores NiMoS al 20 % de conversión del guayacol

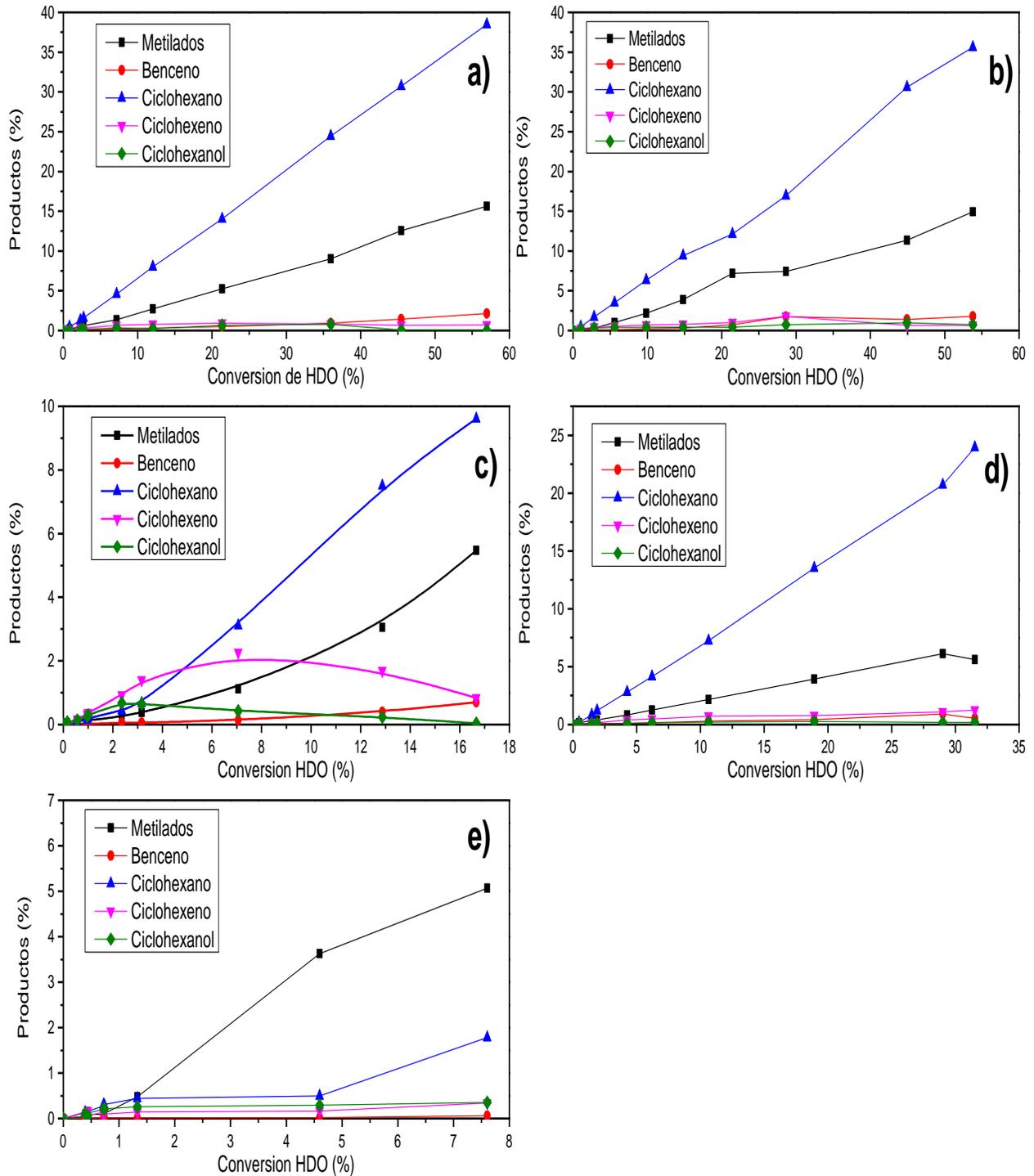


Figura 6. 3 Rendimientos de productos en función de la conversión del guayacol a 5.5 MPa, 593 K y 100 ppm de S para a) NiMoS/Al₂O₃, b) NiMoS/AZ-42, c) NiMoS/AZ-50, d) NiMoS/AZ-65 y e) NiMoS/ZrO₂

6.2 Caracterización de la fase activa NiMoS

6.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los resultados de TEM reflejan la dependencia de la morfología del MoS₂ hacia el soporte. En la **Figura 6.4** se muestra la micrografía de alta resolución representativa del catalizador NiMoS en el soporte de óxido mixto (AZ50). En la imagen se distinguen las laminillas de sulfuro de molibdeno (MoS₂) dispersas. El análisis de las partículas se realizó para 40 imágenes y en total se midieron alrededor de 780 laminillas. Cabe mencionar que se realizó un análisis estadístico de longitud y apilamiento de las laminillas de MoS₂, que nos indican que no hay una diferencia significativa entre los diferentes soportes mixtos utilizados. Se observan los cristales típicos de MoS₂ con una distancia interplanar de 0.61 nm [85]. Además se puede observar que las laminillas de MoS₂ aumentan de tamaño entre más contenido de zirconia tenga el soporte.

La longitud media de la laminillas fue de 2.9 nm con una desviación de 1, esto es consistente con lo reportado por Payen y col. [85] que la longitud de la Al₂O₃ y ZrO₂ está entre 2 y 4 nm (**Figura 6. 4a**). El apilamiento está claramente distribuido equitativamente entre laminillas de uno y dos átomos de

Níquel (**Figura 6. 4b**). La adición de la zirconia en el soporte aumenta la homogeneidad de la distribución de longitudes de los cristales. Una forma para medir la dispersión de MoS₂ es la fracción promedio de átomos de Mo en la superficie activa del cristal. Dicha fracción se puede calcular con el método propuesto por Kastelan y col. [86] calculados a partir del modelo geométrico hexagonal asumiendo que los cristales de MoS₂ están presentes como hexágonos perfectos.

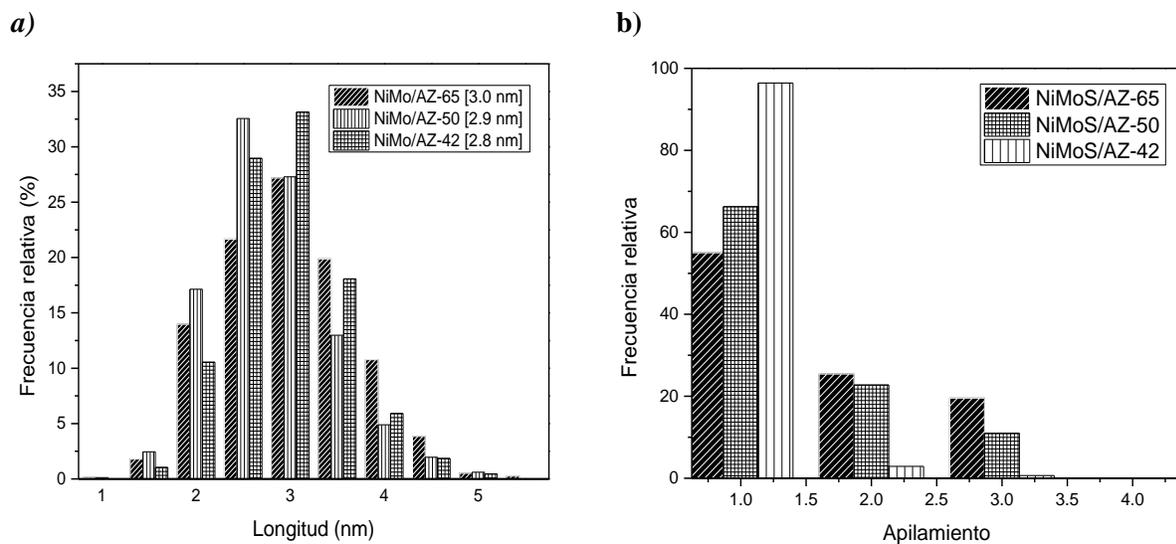


Figura 6. 4 Distribución de las características de los cristales de MoS₂ en los catalizadores de NiMo soportados en los óxidos mixtos: a) Longitud en nm y b) número de apilamiento que componen el cristal

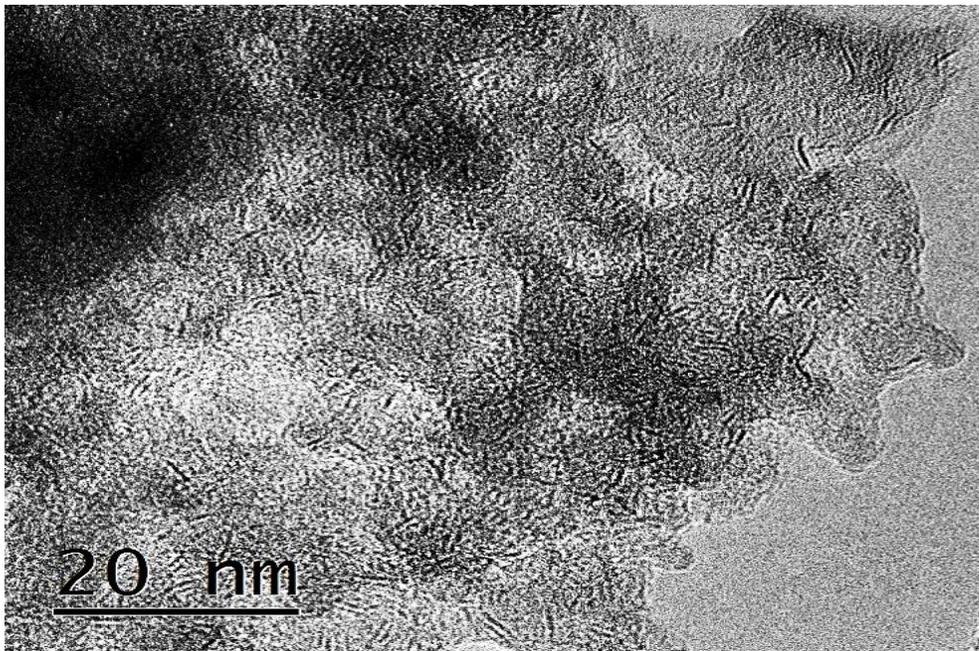


Figura 6. 5 Micrografía del catalizador NiMoS/ AZ50 donde se resaltan las partículas de MoS₂

En la **Tabla 6. 2** se muestran los valores del molibdeno presentes en los bordes (Mo_e) y el molibdeno total (Mo_T) calculados a partir del modelo de Kasztelan, donde L_{MoS_2} es la longitud promedio de las láminas, **n** es número de enlaces Mo-Mo, Mo_e son átomos de Mo en el borde y Mo_t son los átomos de Mo totales en la superficie.

Tabla 6. 2 Número de átomos de Mo totales y de borde para los catalizadores de NiMo soportado a 674 K

Catalizador	L_{MoS_2} [Å]	n	Mo _e	Mo _T	Mo _e /Mo _T
NiMo/AZ42	28	4.4	26	72	0.37
NiMo/AZ50	29	4.5	27	74	0.36
NiMoSAZ65	30	4.7	28	81	0.34

Se puede observar que en el catalizador NiMo/AZ42 la cantidad de átomos de Mo presentes en borde de MoS₂ es de 26, mientras que en el NiMo/AZ65 es de 28 (8 % mayor). Por lo tanto, los átomos totales se incrementaron ~1.15 veces en este catalizador que en el catalizador con menor contenido de zirconia. Con estos datos se obtiene la relación Mo_e/Mo_T que establece la fracción de átomos de Mo en la

superficie activa de las capas de MoS₂ encontrando mayor promoción en el catalizador con el soporte AZ42, lo que nos indica que a menor longitud de lámina (L) y menor apilamiento de las partículas de MoS₂, mejor dispersión y mayor cantidad de superficie activa. Los cambios de dispersión se relacionan con la disminución en la fuerza de interacción metal-soporte debido a la incorporación de la zirconia en el soporte [87,88].

6.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para la evaluación de las especies en fase sulfuro se realizó un análisis en la región de 222 a 244 eV, que se presenta en la **Figura 6.6** para NiMo/Al₂O₃ y NiMo/AZ42, en donde se encuentran las especies de Mo⁺⁴ (MoS₂), Mo⁺⁵ (Mo_xO_yS_z) y Mo⁺⁶ (Mo_xO_y), debido a la coexistencia del S y Mo en la región del espectro se encontraron señales en 226.95, 227.58 y 231.10 eV (aproximadamente), correspondientes a S_{2s} de sulfuro terminal, S_{2s} de oxisulfuro y S_{2s} de sulfatos, respectivamente [89,91,92].

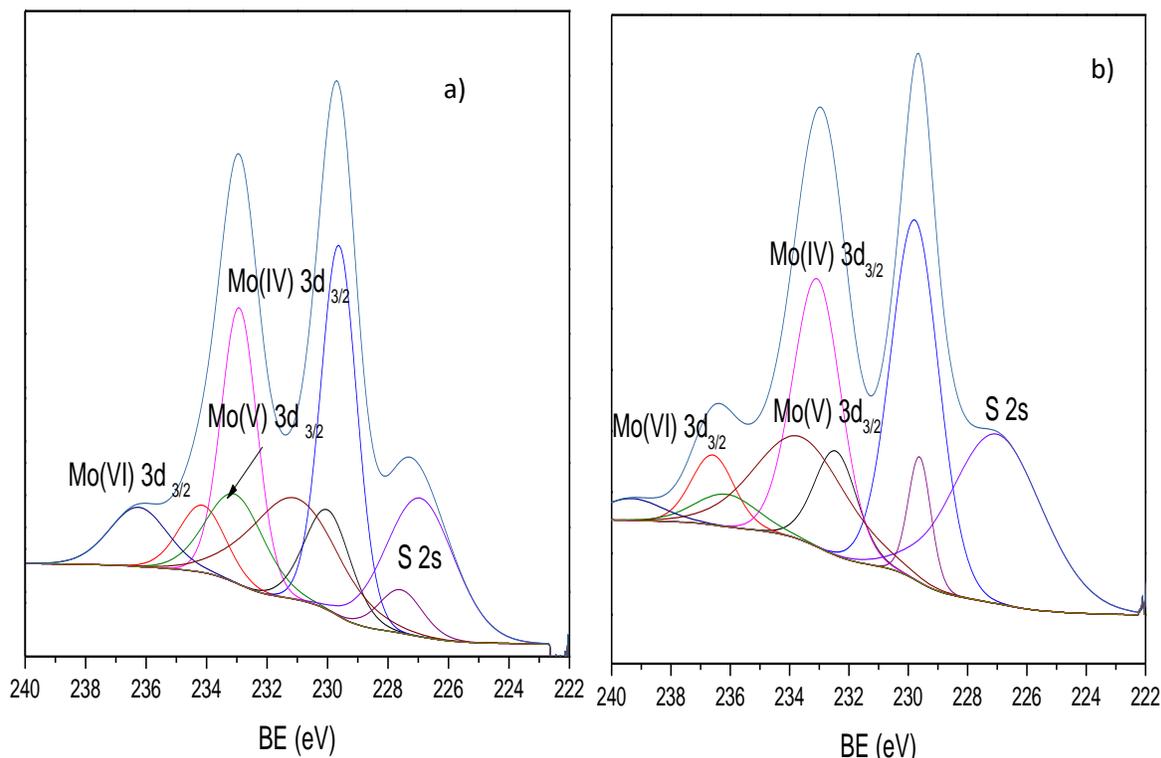


Figura 6. 6 Espectros de XPS de Mo presente en los catalizadores sulfurados a 673 K de a) NiMo/ Al₂O₃ y b) NiMo/AZ42

En las **Tabla 6. 3**, **Tabla 6. 4**, **Tabla 6. 5** se muestran la posición de los picos, las áreas y la relación a media altura de las especies de Mo en el catalizador NiMoS/Al₂O₃, NiMoS/AZ42 y NiMoS/AZ50 respectivamente.

Tabla 6. 3 Composición superficial de especies Mo en el catalizador sulfurado de NiMo/Al₂O₃, obtenido a partir de los espectros XPS

Nivel de energía	Mo ⁴⁺		Mo ⁵⁺		Mo ⁶⁺	
	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}
BE (eV)	229.62	232.92	229.99	234.14	233.05	236.25
Área	272.55	203.22	94.30	63.31	104.44	69.80
FWHM (eV)	1.40	1.40	1.79	1.79	1.85	1.85

Tabla 6. 4 Composición superficial de especies Mo en el catalizador de NiMo/AZ42, obtenido a partir de los espectros XPS

Nivel de energía	Mo ⁴⁺		Mo ⁵⁺		Mo ⁶⁺	
	Mo 3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}
BE (eV)	229.82	233.12	232.49	236.64	236.18	239.38
Área	634.21	472.80	163.33	109.13	73.60	49.32
FWHM (eV)	1.40	1.40	1.79	1.79	1.85	1.85

Tabla 6. 5 Composición superficial de especies Mo en el catalizador sulfurado de NiMo/AZ50, obtenido a partir de los espectros XPS

Nivel de energía	Mo ⁴⁺		Mo ⁵⁺		Mo ⁶⁺	
	Mo 3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}
BE (eV)	228.56	231.71	229.10	232.40	232.35	325.55
Área	338.73	233.72	122.08	84.23	55.09	36.91
FWHM (eV)	1.40	1.40	1.79	1.79	1.85	1.85

Se puede observar que el catalizador NiMoS/Al₂O₃ tiene 10 % menos especies de Mo⁴⁺ respecto al catalizador NiMoS/AZ42, como se sabe las especies de Mo⁴⁺ son aquellas que se encuentran en fase sulfuro, que es la fase activa. Esto implica que al tener mayor cantidad de especies de MoS₂ el catalizador NiMoS/AZ42 se encuentra más sulfurado. Por otro lado, se observa que las especies de Mo⁶⁺ pertenecientes al óxido de molibdeno, se encuentran en mayor proporción en el catalizador NiMoS/Al₂O₃ con respecto al NiMoS/AZ42 (en una relación de 7 a 1), lo anterior muestra que debido a que el

catalizador NiMoS/AZ42 posee menos especies de óxido de molibdeno tiene un mayor grado de sulfuración de especies MoS₂ en la superficie catalítica y se tiene mayor fase activa.

Por otro lado, se observa que la cantidad de especies de Mo⁴⁺ en el catalizador NiMoS/AZ50 es aproximadamente 10 % mayor respecto al catalizador NiMoS/AZ42. Sin embargo, las especies de óxido de molibdeno y molibdeno que parcialmente se sulfuraron están en mayor proporción en el catalizador NiMoS/AZ50 (6 % y 38% respectivamente) a diferencia del NiMoS/AZ42. Por lo cual, se puede suponer que el molibdeno en el primer catalizador se encuentra parcialmente sulfurado en la superficie, entonces se tiene una menor cantidad de la fase activa MoS₂.

En resumen, el análisis de XPS muestra una mayor formación de la fase activa de MoS₂ en el catalizador NiMoS/AZ42, así como una menor cantidad de especies de óxido de molibdeno y molibdeno parcialmente sulfurado. Con base en lo anterior se cree que al tener mayor cantidad de MoS₂ se favorecería más la formación de la fase NiMoS en la superficie del catalizador NiMoS/AZ42.

Respecto al análisis del Ni se realizó un análisis en la región de 848 a 887 eV, en donde se encuentran las especies de Ni 2p, dichas especies se han reportado en la literatura [96] como Ni_xS_y y Ni en la fase NiMoS [93,94]. No obstante, se sabe que el níquel presenta picos satélites del tipo “Shakep up, en este caso corresponde a dos tipos de especies: sulfuro de Níquel en la fase NiMoS y Níquel parcialmente sulfurado (Ni_xS_y). En la **Tabla 6. 6** y **Tabla 6. 7** se muestra la posición de los picos, las áreas y la relación a media altura de las especies de Ni en el catalizador NiMoS/Al₂O₃, NiMoS/AZ42 y NiMoS/AZ50 respectivamente.

Tabla 6. 6 Composición superficial de especies Ni en el catalizador sulfurado de NiMo/ Al₂O₃, obtenidos a partir de los espectros XPS Ni 2p

Nivel de energía	NiMoS		Ni _x S _y	
	Ni 2s	Ni 2s Shakep up	Ni 2s	Ni 2s Shakep up
BE (eV)	855.74	863.54	854.25	860.23
Área	112.22	31.45	78.66	55.0
FWHM (eV)	3.12	3.06	2.81	2.25

Tabla 6. 7 Composición superficial de especies Ni en el catalizador sulfurado de NiMo/AZ42, obtenidos a partir de los espectros XPS Ni 2p

Nivel de energía	NiMoS		Ni _x S _y	
	Ni 2s	Ni 2s Shakep up	Ni 2s	Ni 2s Shakep up
BE (eV)	854.68	862.48	856.53	862.51
Área	141.70	39.61	120.56	69.33
FWHM (eV)	3.12	3.06	2.81	2.25

Se puede observar que la cantidad de Ni en la fase NiMoS es 1.3 veces mayor en el catalizador NiMoS-AZ42 con respecto al NiMoS-Al₂O₃, por lo que se tiene más cantidad de Ni formando la fase NiMoS. Si bien se observa una mayor cantidad de Níquel presente en la fase Ni_xS_y en el catalizador NiMoS/AZ42 que en el NiMoS/Al₂O₃ se observa que el níquel que se encuentra sulfurado está presente como promotor del MoS₂ favoreciendo la presencia de la fase activa NiMoS. En conclusión, podemos decir que al existir un mayor grado de sulfuración en el catalizador NiMoS/Al₂O₃, el níquel no se encuentra promoviendo al MoS₂ a diferencia del catalizador NiMoS/AZ42, donde el Ni que se encuentra sulfurado se encuentra como la fase mixta NiMoS, teniendo un mayor grado de promoción.

6.2.3 Adsorción de NO

Esta caracterización nos da información relacionada a los sitios superficiales presentes en los catalizadores, que están conformados por cristales de MoS₂ dispersos y promovidos por Ni. El promotor puede estar presente en diferentes formas: como sulfuro de Ni y como espinela en la red del soporte, pero la forma activa se atribuye a los átomos de promotor Ni, coordinadamente insaturado localizado en el borde de la estructura NiMoS.

Por lo tanto, la molécula sonda NO se puede absorber selectivamente en los bordes de MoS₂, por tanto, es posible cuantificar el número y tipo de sitios superficiales presentes en los catalizadores. Existen evidencias [99] que el número de sitios promovidos en los bordes de los cristales de MoS₂ aumenta a expensas de los sitios no promovidos, por lo que se reportan correlaciones entre la actividad y la cantidad de NO absorbido en sitios promovidos.

En la literatura se menciona que en aproximadamente 1867 y 1795 cm⁻¹ [95, 96] del espectro FT-IR se tienen dos contribuciones de NO adsorbido en Ni⁺² no sulfurado y sitios de Ni⁺² sulfurados que indican una sulfuración parcial de las especies promotoras de Ni [103]. El pico ancho observado en números de

onda más bajos podría ser asignado a las vibraciones de estiramiento asimétrico de NO adsorbido en especies de Mo sulfurado. En la **Figura 6. 7** se presenta el espectro FTIR absorbido de NO en los catalizadores soportados de NiMoS; en ella se observan bandas principalmente alrededor de 1840, 1795 y 1685 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de NO adsorbidas asociada con los sitios de Ni (1840 cm^{-1}) depende del soporte utilizado, teniendo mayor intensidad en el soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AZ42) y esto es consistente con los datos presentados en XPS que mostraron un aumento en la intensidad máxima de la energía de enlace a 854 eV, que se atribuye a los sitios de Ni en la matriz de NiMoO. Las intensidades de las bandas de NO asociadas con los sitios de Mo (1795 y 1685 cm^{-1}) también aumentan dependiendo del soporte; para el caso particular del AZ42, se observa el aumento de la banda que se asocia a Mo^{+4} (~1685) y esta observación es consistente con los resultados de XPS, debido a que muestra una mayor formación de la fase activa de MoS_2 en el catalizador.

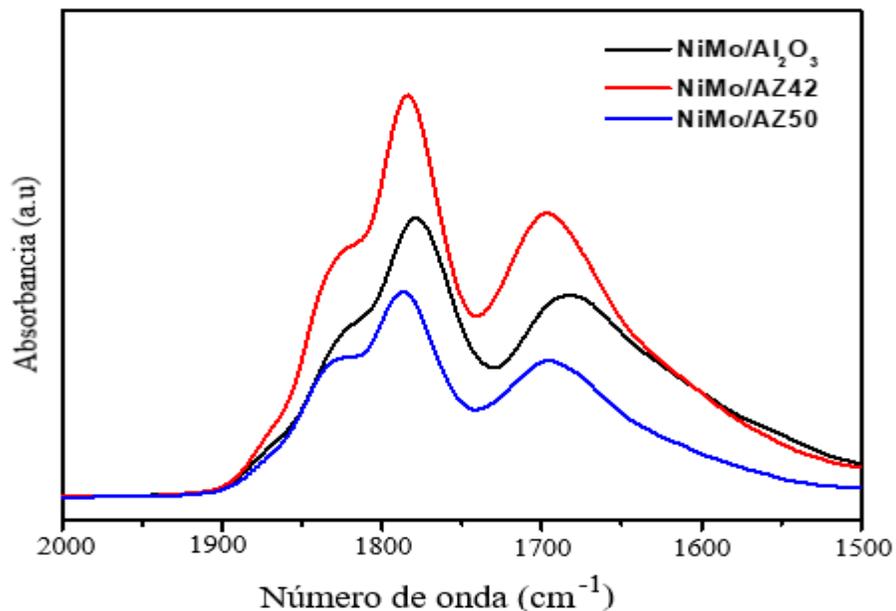


Figura 6. 7 Espectros FTIR de NO adsorbido en catalizadores NiMoS

Capítulo VII: Conclusiones

7.1 Conclusiones

En los catalizadores NiMoS soportados en alúmina-zirconia estudiados, un soporte con 42 % en peso de zirconia en el soporte mixto con alúmina, disminuye la interacción de la fase activa con el soporte desde la etapa de impregnación, con respecto al soporte de alúmina. Esto influye en la dispersión y la sulfuración de la fase activa. En la etapa de impregnación del catalizador con este soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, las interacciones electrostáticas entre las especies iónicas de molibdeno en la solución con la carga del soporte permite tener mayor concentración de cargas positivas en la superficie que en la alúmina. Por lo tanto, la cargas aniónicas de las especies de Mo se repelen, minimizando la interacción con el soporte para lograr especies de Mo que se sulfuran más fácilmente que cuando se soportan en alúmina. Esto indica que los catalizadores soportados en alúmina zirconia con 42% y 50 contenido de ZrO_2 , AZ42 y AZ50 presentan mayor concentración de especies octaédricas de Mo en la superficie. Estas partículas de MoO_x más grandes son fáciles de reducir y conducen a una mayor sulfuración de la fase activa.

La actividad catalítica se mejoró con los catalizadores NiMoS/AZ, debido a la morfología de los cristales de MoS_2 : longitudes más cortas y apilamientos intermedios, en comparación con los catalizadores soportados en alúmina. Estas características optimizan la cantidad de átomos de Mo en la superficie expuesta y la cantidad de sitios activos accesibles a la molécula de guayacol.

Al incorporar al Ni en el catalizador de Mo soportado la selectividad se modifica; se promueve la ruta de hidrogenación en la reacción de desoxigenación del guayacol-y permite también formar productos de HDO (ciclohexano, ciclohexeno, benceno, ciclohexanol). Esto puede deberse a la función hidrogenante del Ni, y a que los catalizadores presentan una mayor promoción en los bordes de azufre de la fase activa en estado sulfuro.

Cuando ocurre la hidrodeshidrogenación del guayacol, la alúmina contribuye a la metilación del fenol y catecol provocando la formación de esos compuestos metilados que son precursores del coque, que provocan la desactivación del catalizador y al incorporar el ZrO_2 esta ruta puede evitarse.

Es importante destacar que la incorporación de la zirconia en el soporte contribuye a modular la acidez debido al equilibrio entre los sitios ácidos Bronsted que aporta el ZrO_2 y los sitios ácidos Lewis que tiene la alúmina. Además las propiedades ácido-base de la zirconia permiten la activación de los oxo-compuestos en la superficie del soporte, en la ruta de desmetilación y desmetoxilación, lo cual juegan un papel importante en la HDO del guayacol

Capítulo VIII: Bibliografía

- [1] Staš, M., Auersvald, M., Kejla, L., Vrliška, D., Kroufek, J., & Kubička, D. (2020). Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: A review. *Trends in Analytical Chemistry*, 115857.
- [2] Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö, M., & Chiaramonti, D. (2014). Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, 116, 178-190.
- [3] Popov, A., Kondratieva, E., Goupil, J. M., Mariey, L., Bazin, P., Gilson, J. P., & Maugé, F. (2010). Bio-oils hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic molecules on oxidic catalyst supports. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (37), 15661-15670.
- [4] Ghampson I.T., Sepúlveda C., Garcia R., Radovic L.R., Fierro G. J.L., DeSisto W.J., Escalona N. (2012). Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon- supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties. *Applied Catalysis A: General*. 439-440; 111-124.
- [5] Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C. (2000) Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and sustainable Energy Reviews*. 4; 1-73
- [6] Bu, Q., Lei, H., Zacher, A. H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., & Ruan, R. (2012). A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource technology*, 124, 470-477.
- [7] Nigam, P.S., Singh, A. (2010) Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*. 37; 52–68.
- [8] Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*. 407; 1–19.
- [9] Choudhary T.V., Philips C.B. (2011) Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A*. 397; 1-12
- [10] Dermibas A. (2011) Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied energy*. 88; 17-28.
- [11] Ruan, R., Zhang, Y., Chen, P., Liu, S., Fan, L., Zhou, N., Anderson, E. (2019). Biofuels: introduction. In *Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels* (3-43). Academic Press.

- [12] Şenol O.I., Ryymin E. M., Viljava T.R., Krause A.O.I. (2007) Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*. 277; 107-112.
- [13] Wang W., Yang Y., Luo H., Hu T., Liu W. (2011) Amorphous Co-Mo-B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil. *Catalysis Communications*. 12; 436-440.
- [14] Wang, S., & Luo, Z. (2016). Pyrolysis of biomass (Vol. 1). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [15] Wildschut J., Melián I., Heeres H.J. (2010) Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99; 298-306.
- [16] Furimsky, E. (2000). Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 199(2), 147-190.
- [17] Elliot D. C., (2007) Historical developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels*. 21; 1792-1815.
- [18] Sepúlveda C., Leiva K., García R., Radovic L.R., Ghampson I.T., Desisto W.J., García Fierro J.L., Escalona N. (2011) Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on active carbons. *Catalysis Today*. 172; 232-239. USA, 234.
- [19] Yang, R.T. (2003) Absorbents, Editorial Wiley- interscience.
- [20] Lee C., Yoon J., Suh Y., Choi J., Ha J., Suh J., Park Y. (2012) Catalytic role of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications*. 17; 54-58.
- [21] Hoekman S. K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. (2012) Review of biodiesel composition, properties and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16; 143-169.
- [22] Bui V.N., Laurenti D., Afanasiev P., Geantet C. (2011) Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 101; 239-245.
- [23] Zhong H., Wang H. (2012) Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for sustainable energy*. 4; 28-52.
- [24] Bui V.N., Laurenti D., Delichère P., Geantet C. (2011a) Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 101; 246-255.

- [25] Ruinat de Brimont M., Dupont C., Daudin A., Geantet C., Raybaud P. (2012) Deoxygenation mechanisms on Ni-promoted MoS₂ bulk catalysts: A combined experimental and theoretical study, *Journal of catalysis*. 286; 153-164.
- [26] Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P. (2012) Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation, *Fuel*. 91; 246-252.
- [27] Romero Y, Richard F., Brunet S. (2010) Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfide Mo-Based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, *Applied Catalysis. B: Environmental*. 98; 213-223.
- [28] Şenol O.I, Viljava T.R., Krause A.O.I. (2005) Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis today*. 100; 331-335.
- [29] Prieceľ P., Kubická D., Capek L., Bastl Z., Rysánek P. (2011) The role of Ni species in the deoxygenation of rapessed oil over NiMo-alumina catalysts. *Applied catalysis A: General*. 397; 127-137.
- [30] Kubička D., Kaluža L. (2010) Deoxygenation of vegetable oils over sulfide Ni, Mo and NiMo catalysts, *Applied Catalysis*. 372; 199-208.
- [31] H He, Z., & Wang, X. (2014). Highly selective catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol to cyclohexane over Pt/TiO₂ and NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 8(3), 369-377.
- [32] Yermakov Y.I., Kuznetsov B.N. and Zakharov V.A. (1935) Catalysis by supported complexes. Elsevier scientific publishing company, 59-80.
- [33] Zhang X., Zhang Q., Wang T., Ma L., Yu Y., Chen L (2013) Hydrodeoxygenation of lignin- derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. *Bioresource Tecnnology*. 134; 73-80.
- [34] Gutierrez, A., Kaila, R.K., Honkela, M.L., Slioor, R., Krause, A.O.I. (2009) Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*. 147; 239-246.
- [35] Pratt K.C., Sanders J.V., Christov V. (1990) Morphology and activity of MoS₂ on various supports: Genesis of the active phase. *Journal of catalysis*. 10; 489-505.

- [36] Domínguez J.M., Hernandez J.L., Sandoval G.(2000) Surface and catalytic properties of Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods. *Applied catalysis A: general*. 197; 119-130.
- [37] Al-Daous M.A., Ali S.A. (2012) Deep desulfurization of gas oil over NiMo catalysts supported on alumina-zirconia. *Fuel*. 97; 662-669.
- [38] Baston, E. P., & Urquieta-Gonzalez, E. A. (2010). Direct addition of the precursor salts of Mo, Co or Ni oxides during the sol formation of γ -Al₂O₃ and ZrO₂-The effect on metal dispersion. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 175, pp. 671-674). Elsevier.
- [39] Viljava, T. R., Komulainen, R. S., & Krause, A. O. I. (2000). Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. *Catalysis Today*, 60(1-2), 83-92.
- [40] Laurent E., Delmon B. (1994a) Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfide CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. *Applied catalysis A: General*. 109; 97-115.}
- [41] Laurent E., Delmon B. (1994b) Influence of water in the deactivation of a sulfide NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst during Hydrodeoxygenation. *Journal of catalysis*. 146; 281-291.
- [42] Ferrari, M., Maggi, R., Delmon, B., & Grange, P. (2001). Influences of the hydrogen sulfide partial pressure and of a nitrogen compound on the hydrodeoxygenation activity of a CoMo/carbon catalyst. *Journal of Catalysis*, 198(1), 47-55.
- [43] Furimsky, E., & Massoth, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52(4), 381-495.
- [44] Honkela, M. L., Viljava, T. R., Gutierrez, A., & Krause, A. O. I. (2010). Hydrotreating for bio-oil upgrading. *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, 1, 288-306.
- [45] Hurff, S. J., & Klein, M. T. (1983). Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 22(4), 426-430.
- [46] Laurent, E., Centeno, A., & Delmon, B. (1994). Coke formation during the hydrotreating of biomass pyrolysis oils: influence of guaiacol type compounds. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 88, pp. 573-578). Elsevier.

- [47] Zhao, H. Y., Li, D., Bui, P., & Oyama, S. T. (2011). Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 391(1-2), 305-310.
- [48] Venderbosch, R. H., Ardiyanti, A. R., Wildschut, J., Oasmaa, A., & Heeres, H. J. (2010). Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5), 674-686.
- [49] Murali Dhar G., Srinivas B. N., Rana M.S., Kumar M., Maity S.K. (2003) Mixed oxide supported hydrodesulfurization Catalysts- a review. *Catalysis Today*. 86; 45-60
- [50] Escobar A. J. (2001) Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas hidrogenantes de sistemas a base de Ni soportado en Al_2O_3 - TiO_2 sol-gel. Tesis de doctorado UAMI, México DF.
- [51] Chávez Esquivel Gerardo (2013) Evaluación en hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno de catalizadores $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - ZrO_2 , Tesis Maestría UAMI, México.
- [52] Farrauto R.J., Hobson M. C. (1992) Catalyst characterization. Academic press, Inc. San Diego, 736
- [53] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. (1998) Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*. 41; 207-219.
- [54] Guerrero, M. B., Maqueda, L. P., Castro, P. P., & Cosp, J. P. (2013). Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52(6), 251-267.
- [55] Klimova, T., Rojas, M. L., Castillo, P., Cuevas, R., & Ramírez, J. (1998). Characterization of Al_2O_3 - ZrO_2 mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method. *Microporous and mesoporous materials*, 20(4-6), 293-306.
- [56] Ipek, M., Zeytin, S., & Bindal, C. (2011). An evaluation of Al_2O_3 - ZrO_2 composites produced by coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(2), 486-489.
- [57] Moran-Pineda, M., Castillo, S., Lopez, T., Gomez, R., & Novaro, O. (1999). Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(2), 79-88.

- [58] Del Angel, J., Aguilera, A. F., Galindo, I. R., Martínez, M., & Viveros, T. (2012). Synthesis and characterization of alumina-zirconia powders obtained by sol-gel method: Effect of solvent and water addition rate. *Materials Sciences and Applications*, 3(09), 650.
- [59] Santolalla, C., Chavez-Esquivel, G., Reyes-Heredia, J. D. L., & Alvarez-Ramirez, J. (2013). Fractal correlation analysis of x-ray diffraction patterns with broad background. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(24), 8346-8353.
- [60] Gulicovski, J. J., Čerović, L. S., & Milonjić, S. K. (2008). Point of zero charge and isoelectric point of alumina. *Materials and Manufacturing Processes*, 23(6), 615-619.
- [61] Gil-Llambias, F. J., Escudey-Castro, A. M., Agudo, A. L., & García-Fierro, J. L. (1984). Multilayer structure of molybdena/ γ -alumina catalysts prepared using different methods. *Journal of Catalysis*, 90(2), 323-328.
- [62] De León, J. D., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., & De Los Reyes, J. A. (2012). Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 311-321.
- [63] Muhammad, S. T. H. S., Hussain, S. T., Waseem, M., Naeem, A., Hussain, J., & Tariq Jan, M. (2012). Surface charge properties of zirconium dioxide. *Iranian Journal of Science and Technology (Sciences)*, 36(4), 481-486.
- [64] Parks, G. A. (1965). The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, 65(2), 177-198.
- [65] Kosmulski, M. (2002). The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253(1), 77-87.
- [66] Subramanian, S., Noh, J. S., & Schwarz, J. A. (1988). Determination of the point of zero charge of composite oxides. *Journal of Catalysis*, 114(2), 433-439.
- [67] Aveston, J., Anacker, E. W., & Johnson, J. S. (1964). Hydrolysis of molybdenum (VI). Ultracentrifugation, acidity measurements, and Raman spectra of polymolybdates. *Inorganic Chemistry*, 3(5), 735-746.
- [68] Montoya de la Fuente J. (1996) Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de Al₂O₃-TiO₂ Tesis Doctorado UAMI, México.

- [69] Pawelec, B., Fierro, J. L. G., Montesinos, A., & Zepeda, T. A. (2008). Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4, 6-DMDBT reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80(1-2), 1-14.
- [70] Zhang D., Duan A., Zhao Z., Wan G., Gao Z., Jiang G., Chi K., Chuang K. H. (2010) Preparation characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃ supported NiMo catalysts. *Catalysis Today*. 149; 62-68.
- [71] Fournier, M., Louis, C., Che, M., Chaquin, P., & Masure, D. (1989). Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. *Journal of Catalysis*, 119(2), 400-414.
- [72] Weber, R. S. (1995). Effect of local structure on the UV-visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides. *Journal of catalysis*, 151(2), 470-474.
- [73] Smirnov, A. A., Khromova, S. A., Ermakov, D. Y., Bulavchenko, O. A., Saraev, A. A., Aleksandrov, P. V., and Yakovlev, V. A. (2016). The composition of Ni-Mo phases obtained by NiMoOx-SiO₂ reduction and their catalytic properties in anisole hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 514, 224-234.
- [74] Hurst, N. W., Gentry, S. J., Jones, A., & McNicol, B. D. (1982). Temperature programmed reduction. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 24(2), 233-309.
- [75] Dominguez-Crespo, M. A., Arce-Estrada, E. M., Torres-Huerta, A. M., Díaz-García, L., & de la Paz, M. C. (2007). Support effects on hydrotreating activity of NiMo catalysts. *Materials characterization*, 58(10), 864-873.
- [76] Guevara-Lara, A., Cruz-Pérez, A. E., Contreras-Valdez, Z., Mogica-Betancourt, J., Alvarez-Hernández, A., & Vrinat, M. (2010). Effect of Ni promoter in the oxide precursors of MoS₂/MgO-Al₂O₃ catalysts tested in dibenzothiophene hydrodesulphurization. *Catalysis Today*, 149(3-4), 288-294.
- [77] Ferraz, S. G., Zotin, F. M. Z., Araujo, L. R. R., & Zotin, J. L. (2010). Influence of support acidity of NiMoS catalysts in the activity for hydrogenation and hydrocracking of tetralin. *Applied Catalysis A: General*, 384(1-2), 51-57.

- [78] Loricera, C. V., Pawelec, B., Infantes-Molina, A., Álvarez-Galván, M. C., Huirache-Acuña, R., Nava, R., and Fierro, J. L. G. (2011). Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15 (16) catalysts. *Catalysis today*, 172(1), 103-110.
- [79] Carrier, X., Lambert, J. F., & Che, M. (1997). Ligand-Promoted Alumina Dissolution in the Preparation of MoO_x/γ-Al₂O₃ Catalysts: Evidence for the Formation and Deposition of an Anderson-type Alumino Heteropolymolybdate. *Journal of the American Chemical Society*, 119(42), 10137-10146.
- [80] Le Bihan, L., Blanchard, P., Fournier, M., Grimblot, J., and Payen, E. (1998). Raman spectroscopic evidence for the existence of 6-molybdoaluminate entities on Mo/Al₂O₃ oxidic precursor. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(7), 937-940.
- [81] Bergwerff, J. A., Jansen, M., Visser, T., de Jong, K. P., & Weckhuysen, B. M. (2006). Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS₂/Al₂O₃ extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase. *Journal of Catalysis*, 243(2), 292-302.
- [82] Massoth, F. E., Politzer, P., Concha, M. C., Murray, J. S., Jakowski, J., & Simons, J. (2006). Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(29), 14283-14291.
- [83] Wang, H., Male, J., & Wang, Y. (2013). Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds. *ACS Catalysis*, 3(5), 1047-1070.
- [84] Wang, B., Ding, G., Shang, Y., Lv, J., Wang, H., Wang, E., Sun, Q. (2012). Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO₃/γ-Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 431, 144-150.
- [85] Payen, E., Hubaut, R., Kasztelan, S., Poulet, O., & Grimblot, J. (1994). Morphology study of MoS₂- and WS₂-based hydrotreating catalysts by high-resolution electron microscopy. *Journal of Catalysis*, 147(1), 123-132.
- [86] Kasztelan, S., Toulhoat, H., Grimblot, J., & Bonnelle, J. P. (1984). A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis*, 13(1), 127-159.
- [87] Hensen, E. J. M., Kooyman, P. V., Van der Meer, Y., Van der Kraan, A. M., De Beer, V. H. J., Van Veen, J. A. R., & Van Santen, R. A. (2001). The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles. *Journal of Catalysis*, 199(2), 224-235.

- [88] Del Angel, J., Aguilera, A. F., Galindo, I. R., Martínez, M., & Viveros, T. (2012). Synthesis and characterization of alumina-zirconia powders obtained by sol-gel method: Effect of solvent and water addition rate. *Materials Sciences and Applications*, 03(09), 650-65.
- [89] Zepeda, T. A., Pawelec, B., Obeso-Estrella, R., de León, J. D., Fuentes, S., Alonso-Núñez, G., & Fierro, J. L. G. (2016). Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 569-579.
- [90] Zhang, X., Zhang, Q., Chen, L., Xu, Y., Wang, T., & Ma, L. (2014). Effect of calcination temperature of Ni/SiO₂-ZrO₂ catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(3), 302-309.
- [91] Reddy, B. M., Chowdhury, B., & Smirniotis, P. G. (2001). An XPS study of the dispersion of MoO₃ on TiO₂-ZrO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-ZrO₂, and SiO₂-TiO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, 211(1), 19-30.
- [92] Wang, X. L., Zhao, Z., Chen, Z. T., Li, J. M., Duan, A. J., Xu, C. M., ... & Fan, J. Y. (2017). Effect of synthesis temperature on structure-activity-relationship over NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the hydrodesulfurization of DBT and 4, 6-DMDBT. *Fuel processing technology*, 161, 52-61.
- [93] Prielcel P., Kubicka D., Capek L., Bastl Z., Rysánek P. (2011) The role of Ni species in the deoxygenation of rapessed oil over NiMo-alumina catalysts. *Applied catalysis A: General*. 397, 127-137.
- [94] Qiu, L., & Xu, G. (2010). Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts. *Applied surface science*, 256(11), 3413-3417.
- [95] Kim, H., Lee, J. J., & Moon, S. H. (2003). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(4), 287-299.
- [96] Wang, X., & Ozkan, U. S. (2005). Characterization of active sites over reduced Ni- Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of linear aldehydes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(5), 1882-1890.
- [97] Damyanova, S., Centeno, M. A., Petrov, L., & Grange, P. (2001). Fourier transform infrared spectroscopic study of surface acidity by pyridine adsorption on Mo/ZrO₂-SiO₂ (Al₂O₃) catalysts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(12), 2495-2501.

- [98] Díaz de Leon, J. N., Cruz-Taboada, A., Esqueda-Barron, Y., Alonso-Nuñez, G., Loera-Serna, S., Venezia, A. M., and Fuentes-Moyado, S. (2020). Catalytic dehydration of 2 propanol over $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ catalysts. *Catalysis today*, 356, 339-348.
- [99] Fierro, J. L., & Banda, J. F. G. D. L. (1986). Chemisorption of probe molecules on metal oxides. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 28(2-3), 265-333.
- [100] Busca, G. (1999). The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(5), 723-736.
- [101] Lahousse, C., Aboulayt, A., Maugé, F., Bachelier, J., & Lavalley, J. C. (1993). Acidic and basic properties of zirconia—alumina and zirconia—titania mixed oxides. *Journal of molecular catalysis*, 84(3), 283-297.
- [102] Silva, N. K. G., Ribas, R. M., Monteiro, R. S., de Souza Barrozo, M. A., and Soares, R. R. (2020). Thermodynamic equilibrium analysis of the vapor phase hydrodeoxygenation of guaiacol. *Renewable Energy*, 147, 947-956.
- [103] Chen, Z., Zhou, D., Gao, T., Shen, W., Dong, X., Naito, S. and Huang, Y. (2015). Unusual adsorption and desorption behaviors of NO and CO on nanoporous nickel phosphate VSB-5: In situ FT-IR and TPD study. *Catalysis Today*, 258, 199-204.
- [104] Stiles B.A. (1987) Catalyst supports and supported catalysts. Theoretical and applied concepts. Editorial Butterwoths. USA, 12-49
- [105] Yang, R.T. (2003) Absorbents, Editorial Wiley- interscience. USA, 234.
- [106] Zhang X., Zhang Q., Wang T., Ma L., Yu Y., Chen L.(2013) Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts. *Bioresource Tecnology*. 134; 73-80.
- [107] Topsøe H., Clausen B., Massoth F. (1996) Hydroteating catalysis science and technology, *Editorial Springer*, Germany, 310.
- [108] Topsøe H., Topsøe N., Sorenen O., Candia R., Clausen B., Kalesoe S., Pedersen E. (1983) Role of promoter atoms in C-Mo and Ni-Mo catalysts, *American Chemical Soc., Div. Petrol. Chem Prepr.* 28; 1252-2154.

[109] Bataille F., Lemberon J. L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breyse M., Kasztelan.(2000) Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization- promoter effect, reactivity, and mechanism. *Journal of catalysis*. 191: 409-422

Apéndice

Apéndice A

A.1 Alúmina

La Alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es un soporte que posee una excelente resistencia a la compresión y una alta área superficial. La química de la superficie de la alúmina es complicada [32]. Por lo que la técnica de IR se utiliza principalmente para la caracterización de las funciones de la superficie reactiva. En la **Figura A. 1** se observa diferentes tipos de grupos hidroxilo en la superficie de la alúmina, en el tipo VI A un grupo hidroxilo está unido ya sea con un átomo de aluminio tetraédrico u octaédrico (tipo VIB) o con dos (tipo VII A Y VII B) o tres iones de aluminio (tipo VIII). Una propiedad esencial de la alúmina prehidratada a 500 °C es presencia del oxígeno insaturado en la superficie (sitio básico Lewis) y del aluminio coordinadamente insaturado (sitios ácidos fuertes Lewis) [104].

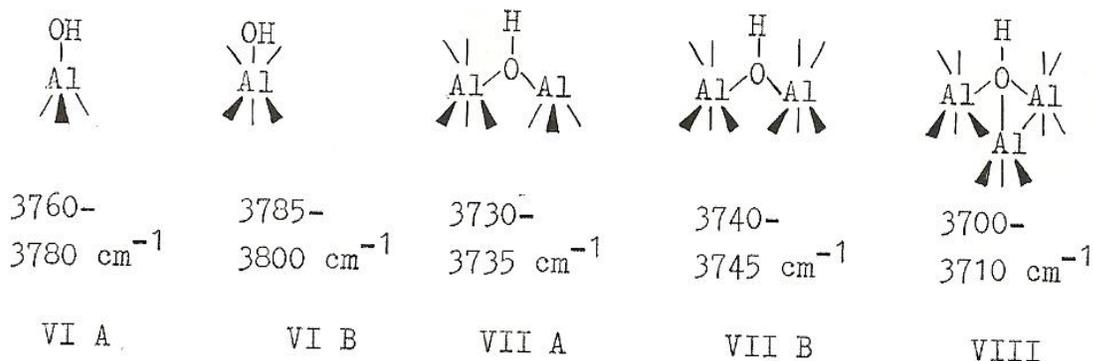


Figura A. 1 Tipos de grupos hidroxilo en la superficie de la alúmina [32]

En comparación con la sílice, la alúmina posee una densa concentración de grupos hidroxilos superficiales. Cuando la temperatura de deshidratación de la alúmina aumenta desde 100 °C a 500°C la concentración de grupos hidroxilos disminuye desde 20 a 6.5 mol m^{-2} . La concentración de los complejos de superficie sobre soportes de los óxidos se puede variar cambiando la concentración de grupos hidroxilos superficiales. La composición de los complejos de la superficie depende de la interacción entre el compuesto metálico de transición y la superficie del óxido.

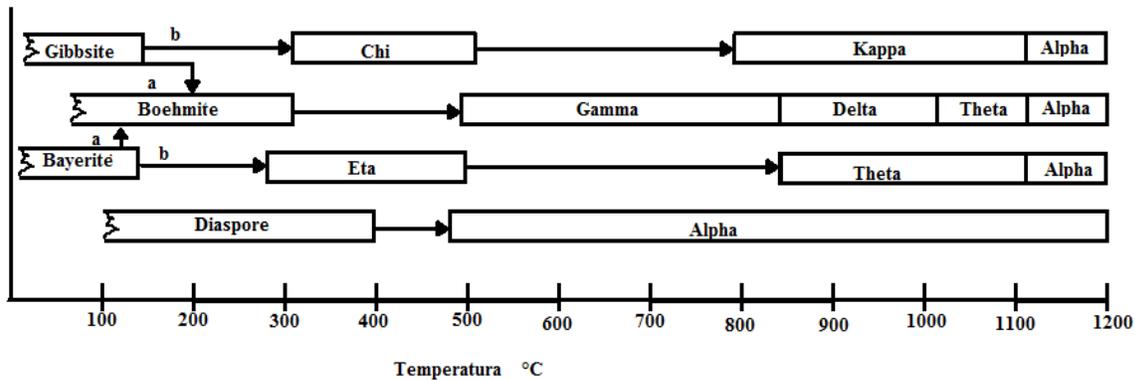


Figura A. 2 Fases cristalinas de la alúmina [104]

El diagrama de las distintas fases que pueden seguirse al efectuarse la descomposición de hidróxidos de aluminio se muestra en **Figura A. 2**, dicha descomposición también depende de la atmósfera gaseosa, así como de la temperatura de calcinación, gibbsite y gayerite son trihidróxido, $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, boehmita y diáspora son AlOOH , estas formas naturales de hidróxidos tienen estructuras cristalinas bien definidas [105]. Existen siete formas principales de las alúminas designadas como: chi (γ), kappa (κ), eta (η), teta (θ), delta (δ) y gama (γ); y la falta de orden estructural. La naturaleza de la fase de transición depende del hidróxido de partida y las condiciones de calcinación. Las secuencias de estas transformaciones son presentadas en la **Figura A. 2**, conduciendo todas ellas a la formación de la fase termodinámicamente más estable alfa (α) o corindón. Tras un tratamiento térmico, se transforman en diferentes formas, la estructura de poros de la alúmina activa depende fuertemente de las condiciones de tratamiento térmico. Las fases de la alúmina de mayor interés en catálisis son la γ y η , las cuales se caracterizan por poseer área específica y estabilidad térmica altas. Estos óxidos poseen áreas específicas, en la fase η alrededor de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y en la fase γ $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por quimisorción de amoníaco se ha encontrado que la cantidad de sitios ácidos es semejante en ambas fases, en tanto que la fuerza es mayor en el caso de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Por otro lado, la alúmina tiene una actividad insignificante en las reacciones de HDO debido al gran número de sitios ácidos de Lewis. Debido a la fuerte interacción entre la fase activa MoS_2 y alúmina, las especies de molibdeno que se encuentran enlazadas en la superficie del soporte forman una monocapa y una transferencia electrónica a través de los vínculos Mo-O-Al . Este último sería una de las explicaciones de la baja actividad de catalizadores soportados en alúmina. Por otra parte, se puede producir la formación del coque e interactuar con el soporte ácido Al_2O_3 , ambos reactivos que contienen oxígeno y los productos intermedios (especialmente para moléculas con dos o más átomos de oxígeno), que conduce a la pérdida de actividad y/o desactivación del catalizador [106]. La poca tolerancia al agua es

otro de los desafíos de utilizar soportes basados en Al_2O_3 , debido a que la alúmina se conoce por su metaestabilidad en presencia de agua y transformarse en boehmita ($AlO(OH)$) y oxidar al metal activo en óxido de metal, tal como con el Ni que provoca la desactivación del catalizador. La Al_2O_3 no sería un soporte adecuado para el tratamiento de los bio-aceites, ya que estos contienen hasta 30% en peso de agua y un número de oxi-moléculas con dos o más átomos de oxígeno. Por estas razones, se han desarrollado catalizadores soportados de CoMo o NiMo cambiando el soporte de Al_2O_3 por otros soportes; mesoporosos tales como MCM-41 (material cristalino móvil), SBA (material de tipo amorfo Santa Bárbara), sílice, soportes neutros tales como carbón activado, óxidos como ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 o incluso un soporte básico como MgO.

Apéndice B

B. 1 Fase sulfurada NiMoS

En el HDT se cree que la reacción de desulfuración, se lleva a cabo sobre la superficie del catalizador, pero no en su totalidad. En la experimentación se ha establecido que los planos basales (001) del cristal de MoS_2 no tienen una función catalítica en HDS, y se acepta que los sitios catalíticos más activos son las nuevas especies formadas al añadir el promotor. En las especies formadas, Co ó Ni están enlazados a las esquinas de la superficie de pequeños cristales de MoS_2 a través de puentes de azufre. Este concepto del promotor coordinado en las aristas de cristal de MoS_2 formando sitios nuevos de mayor actividad fue propuesto por Topsøe y col. [108], dicho concepto es el fundamento del modelo CoMoS (NiMoS), aceptado como el modelo estructural para el centro activo del catalizador binario basado en MoS_2 . Este modelo establece que el átomo del promotor se encuentra en un borde del cristal y corresponde a cinco átomos de Mo coordinados con átomos de azufre como se muestra en la .El átomo de azufre I, con un solo enlace, está localizado en el plano del Mo. Los átomos de azufre con dos y tres enlaces se denominan de tipo II y III, se encuentran tanto por encima como por debajo de la capa de Mo [107]. Y esto permite relacionar cuantitativamente el efecto de la cantidad de átomos de Co o Ni en la estructura Co-Mo-S con la actividad.

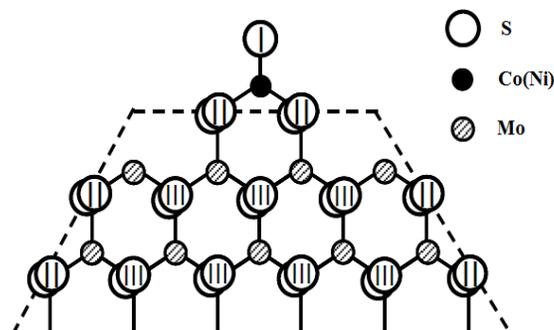


Figura B. 1 Posición del átomo de promotor en el MoS_2 según el modelo Co(Ni)-Mo-S .

El modelo CoMoS tiene ventajas sobre otros modelos propuestos porque es el único basado en caracterizaciones fisicoquímicas de la fase activa promovida por Ni (Co) realizadas *in situ* [107]. Durante la activación del catalizador, la fase CoMoS no es la única que se forma., en la **Figura B. 2** se muestra las diferentes fases que pueden encontrarse en los catalizadores de Co(Ni)Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa que los átomos de Mo pueden encontrarse coordinados con átomos de azufre y el promotor, formando la especie de MoS_2 y Co(Ni)-Mo-S , también pueden aparecer fases no promovidas, sulfuros del promotor como Co_9S_8 o el cobalto se puede introducir en la estructura del soporte como sucede sobre alúmina Las fases diferentes a la estructura Co-Mo-S le restan actividad al catalizador

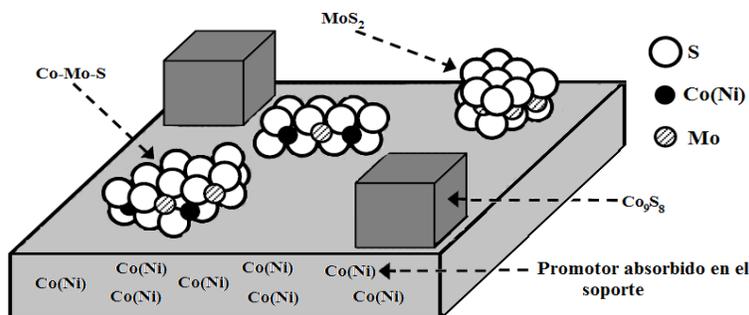


Figura B. 2 Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador típico Ni(Co)Mo soportado en alúmina [108]

Los sitios activos son los cationes de Mo o W que tienen una vacante de azufre, por lo que las moléculas se absorben en el catalizador y eliminan el azufre formando H_2S . En el caso de la HDO se cree que sucede lo mismo sólo que se elimina el oxígeno formando H_2O . Según algunos autores [22, 24, 27] existen dos tipos de sitios activos en el catalizador de HDO, o sitios con diferentes funciones: hidrogenólisis o extracción de oxígeno (sitios σ) e hidrogenación (sitios π). El centro activo es un sitio metálico “insaturado”, coloquialmente conocido como “vacante”. Específicamente, átomos de Mo que no tienen completa su esfera de coordinación y funcionan como aceptores de electrones. En estos sitios

es posible una absorción química del oxígeno presente en la molécula por un enlace σ : para la función hidrogenante el compuesto se coordina a través de un enlace π (en un doble enlace de la molécula absorbida). Los grupos SH vecinos están involucrados en la transferencia de hidrógeno en ambos procesos. Un esquema de un sitio activo se muestra en la **Figura B. 2**, donde se ve la diferencia entre ambos sitios. Durante la reacción los sitios para hidrogenación deben estar compuestos de una vacancia asociada con un grupo SH y un átomo de hidrógeno absorbido en un átomo de Mo. Para el rompimiento del enlace C-O se necesitan dos vacantes asociadas con un azufre aniónico. En el caso (a) existen dos vacantes y grupos S^{2-} , en el caso (b) se cumplen las condiciones de una sola vacante y la presencia de un grupo SH, y un protón vecino.

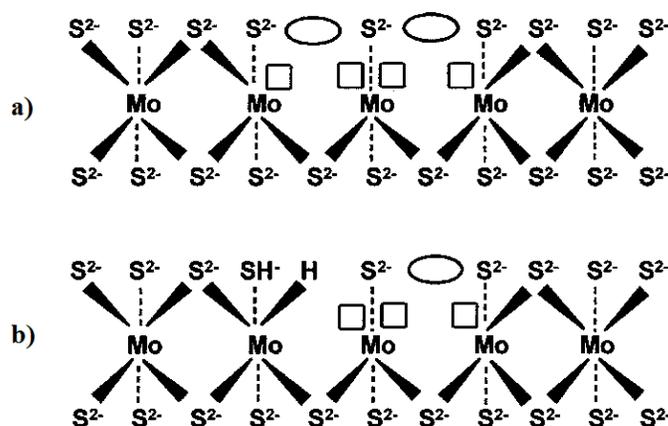


Figura B. 3 Esquema del sitio activo en una fase activa MoS₂, a) sitios para hidrogenólisis y b) para hidrogenación, las vacantes de azufre están indicadas con elipses y las posiciones para coordinación por cuadrados [109].

Los estudios de Bataille y col. [109], demostraron que los promotores de Ni y Co reducen la fuerza entre los enlaces de molibdeno y azufre, como se observa en la **Figura B. 4** aumentado la actividad del MoS₂, e incrementa la basicidad entre los aniones de azufre compartidos entre el molibdeno y el promotor. Los catalizadores promovidos por Ni presentan una mayor selectividad.

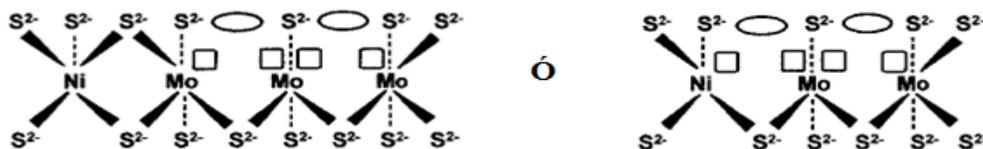
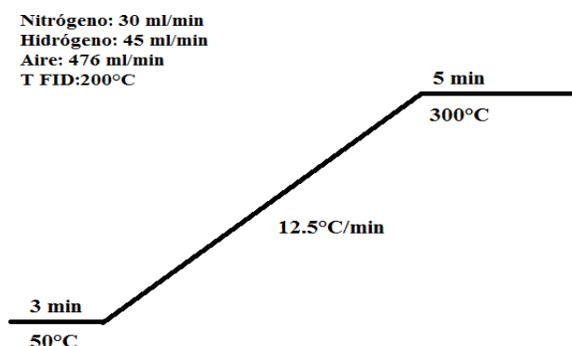


Figura B. 4 Efecto de la promoción del níquel en la fase activa de MoS₂

Apéndice C

C. 1 Curva de calibración cromatografía

Para lograr la separación de los reactivos (guayacol) y de sus productos que se obtendrán en la reacción (fenol, catecol, benceno, ciclohexano y ciclohexeno) se usaron las siguientes condiciones para flujos de los gases, rampa de calentamiento del horno del cromatógrafo mostrada en la figura a continuación



Rampa de calentamiento del horno del cromatógrafo de gases y flujo de los gases.

Los tiempos de retención de los compuestos inyectados fueron los siguientes: benceno 10.3 min; ciclohexano 10.5 min; ciclohexeno 10.8 min; fenol 15.5 min, guayacol 17.55 min, catecol 18.8 min. Para la calibración del cromatógrafo de gases ya descrito anteriormente y encontrar los coeficientes de respuesta relativos, se inyectaron soluciones de guayacol, catecol, fenol, benceno, ciclohexano y ciclohexeno usando dodecano como solvente y estándar interno relativo al fenol. Las soluciones difirieron en la relación molar Guayacol/Producto, estas son descritas en la **Tabla C. 1**

Con estas soluciones fue posible encontrar los coeficientes de respuesta relativos mostrados en **Tabla C. 2**

Tabla C. 1 Relaciones molares guayacol/Producto de las soluciones usadas en la calibración.

Relación	Solución 1	Solución 2	Solución 3
Guayacol/Fenol	0.95	2.01	0.47
Guayacol/Catecol	1.00	2.07	0.47
Guayacol/Benceno	1.05	2.27	0.50
Guayacol/Ciclohexano	1.02	2.17	0.50
Guayacol/Ciclohexeno	1.01	1.97	0.52

Tabla C. 2 *Coefficientes de respuesta relativos de los productos de la reacción.*

Compuesto	Coefficiente respuesta promedio
guayacol	1.0
catecol	1.2 ± 0.07
fenol	1.1 ± 0.04
benceno	0.9 ± 0.08
ciclohexeno	0.9 ± 0.08
ciclohexano	0.9 ± 0.084

Obtenida esta información es posible llevar a cabo el análisis de la selectividad y actividad de la reacción ya que los coeficientes de respuesta relativos determinan las áreas corregidas de los productos.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00085

Matrícula: 2123802980

Efecto del soporte en las propiedades catalíticas del sistema NiMoS/Al₂O₃-ZrO₂ en la hidroxigenación del guayacol



ELIZABETH GORDILLO CRUZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

VOCAL

DR. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO

VOCAL

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA

VOCAL

DR. FELIPE SANCHEZ MINERO

SECRETARIO

DR. JOSE ANTONIO COLIN LUNA

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 12:00 horas del día 26 del mes de marzo del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES
DR. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO
DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA
DR. FELIPE SANCHEZ MINERO
DR. JOSE ANTONIO COLIN LUNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ELIZABETH GORDILLO CRUZ

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

APROBAR

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

El presente documento cuenta con la firma -autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta - Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella