



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Hidrodesoxigenación de compuestos derivados de la lignina en catalizadores bifuncionales Rh-HY y Rh-H β .

Tesis que para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta:

Andrés Augusto Granados Fócil

Asesor:

Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia

Ciudad de México, Julio de 2019

Agradecimientos

La elaboración del presente trabajo no habría sido posible sin el apoyo y la paciencia de las personas que me acompañaron en este largo y tortuoso proceso:

A mi madre y padre, que nunca se cansan de procurar por mí. Sé que puedo contar con ellos en todo momento para lo que necesite. Gracias por siempre apoyarme en mis sueños y enseñarme que todo es posible con esfuerzo y dedicación. Por siempre darme palabras de aliento cuando por momentos pensé en rendirme y por ser mi soporte en la vida.

A mi esposa, siendo la mayor motivación en mi vida encaminada al éxito, fue el ingrediente perfecto para lograr alcanzar esta dichosa y muy merecida victoria en la vida, el poder haber culminado esta tesis con éxito, y poder disfrutar del privilegio de ser agradecido. Gracias por preocuparte mí en cada momento y por siempre desear lo mejor para mi porvenir.

A mi asesor y amigo, José Antonio De Los Reyes, por sus valiosas opiniones y contribuciones tanto en la vida profesional como en la personal. Por la confianza depositada en mí y en este proyecto y por transmitirme su visión académica, autocrítica, elocuencia y rectitud.

A Guillermo Reyes, por su compañía en los momentos mas tediosos y aburridos, con quien podía distraerme ya sea para jugar videojuegos, ver caricaturas o simplemente platicar mientras cenábamos pambazos.

A los revisores de esta tesis, José Escobar, Sergio Gómez, Nancy Coromoto, Felipe Sánchez y Julia Aguilar quienes tuvieron la disposición y la paciencia para revisar mi trabajo y que gracias a sus perspectivas pude mejorar la calidad de la investigación.

A Valeria, amiga y colega por todo su apoyo, por esas largas pláticas que hicieron pasar rápido los momentos aburridos. Gracias, por valorar mi consejos y opiniones académicas.

A Misael, por su trabajo de servicio social que permitió que esta tesis tuviera mejores resultados y que fueran reproducibles. Gracias, por apoyarme en las largas sesiones de trabajo.

A Cindy García y a Luis Gerardo, quienes desde la licenciatura me mostraron una valiosa amistad que siempre agradeceré. Sin ellos, mis experiencias en la UAM-I no hubieran sido tan satisfactoria.

A mis abuelos, tíos y tías, con quienes siempre puedo contar aun en los momentos más tristes. Gracias por esos domingos familiares llenos de risas, chismes y siestas en el sillón. Son la mejor medicina ante la adversidad.

A mi hermano Sergio Granados, por su apoyo incondicional en varios experimentos y que sin ellos esta tesis no tendría el mismo impacto académico. Gracias, por siempre darme palabras de aliento cuando por momentos pensé en rendirme.

A Guadalupe Desiree, la hermana que nunca tuve, la mejor amiga, compañera, y confidente que una persona puede tener. Me siento muy agradecido de tenerla presente en la vida.

A María Inés y Antonio López, que desde que llegue a la CDMX me adoptaron como uno de sus hijos y cuidaron de mí. Soy afortunado de tenerlos en mi vida.

A Federico González por la disponibilidad para realizar los experimentos y análisis de DRX.

A Marco Vera por la disposición de llevar a cabo los experimento de RMN y sus valiosas opiniones en la interpretación de los resultados.

Al grupo de trabajo de Catálisis Ambiental e Ingeniería de Reacción de la UAMI, Tavizón, Alex, Santolalla, Elizabeth, Omar, Ignacio, Mario, Reyna.

Al CONACYT por la beca con número de registro 331063.

A las personas que estuvieron ahí en alguna etapa de este crecimiento y que guardo en mi memoria con mucho cariño.

Índice

Resumen.....	1
Capítulo I. Introducción	
1. Introducción.....	6
1.1 Situación energética.....	6
1.2 Biocombustibles.....	8
1.3 Lignocelulosa.....	9
1.4 Conversión de la lignina.....	9
1.4.1 Pirólisis.....	10
1.4.2 Licuefacción.....	10
1.5 Hidrodeoxigenación.....	11
1.6 Mejoramiento de la calidad del bio-aceite.....	13
1.6.1 Condiciones que afectan la reacción de HDO.....	14
1.7 Hidrodeoxigenación de compuestos derivados de la lignina.....	17
1.8 Hidrodeoxigenación de moléculas modelo.....	18
1.8.1 Hidrodeoxigenación de fenol.....	18
1.8.2 Hidrodeoxigenación de anisol.....	19
1.8.3 HDO de guayacol.....	20
1.9 Catalizadores usados en reacciones HDO.....	22
1.9.1 Sulfuros.....	23
1.9.2 Metales no nobles.....	25
1.9.3 Metales nobles.....	28
1.9.4 Zeolitas.....	33
1.9.5 Metal/Zeolita.....	37
1.9.5.1 Metal/HY.....	38
1.9.5.2 Metal/HBeta.....	41
1.10 Estabilidad catalítica.....	43
1.11 Resumen.....	44
Bibliografía.....	47
Capítulo II. Hipótesis y Objetivos	
2.1 Hipótesis.....	54
2.2 Objetivos.....	54
2.1 Objetivo General.....	54
2.2 Objetivos particulares.....	54

Capítulo III. Materiales y Métodos

3. Materiales y Métodos	57
3.1 Materiales.....	57
3.1.1 Gases.....	57
3.1.2 Líquidos.....	57
3.1.3 Soportes y sal precursora de Rh.....	58
3.2 Preparación de catalizadores.....	58
3.2.1 Tratamiento de las zeolitas.....	59
3.2.2 Rh soportado en zeolita.....	59
3.2.3 Calcinaciones.....	60
3.2.3 Reducciones (activación).....	60
3.3 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	61
3.3.1 Análisis elemental por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado.....	61
3.3.2 Análisis Termogravimétrico.....	62
3.3.3 Oxidación a Temperatura Programada.....	63
3.3.4 Reducción a temperatura programada.....	64
3.3.5 Desorción de NH ₃ a temperatura programada.....	65
3.3.6 Difracción de rayos X.....	65
3.3.7 Adsorción- desorción de N ₂	66
3.3.8 Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X.....	67
3.3.9 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	68
3.3.10 Resonancia Magnética Nuclear con giro en el ángulo mágico de ²⁷ Al.....	69
3.3.11 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	70
3.4 Evaluación catalítica.....	72
3.4.1 Sistema de alimentación.....	72
3.4.2 Sistema de reacción.....	72
3.4.3 Recolección de muestras.....	73
3.4.4 Activación del catalizador.....	74
3.4.5 Reacción en el reactor de lecho fijo.....	74
3.4.6 Análisis de productos.....	76
3.4.7 Procesamiento de datos.....	77
Bibliografía.....	78

Capítulo IV. Hidrodeoxigenación de guayacol, fenol y anisol en Rh-HY

4. Resultados y discusión.....	81
4.1 Hidrodeoxigenación de guayacol sobre zeolita HY.....	81
4.2 Hidrodeoxigenación de Guayacol sobre 0.8Rh-HY.....	82
4.3 Efecto del WSHV en la hidrodeoxigenación de guayacol.....	84
4.4 Efecto de la cantidad de Rh en la HDO de guayacol.....	86
4.5 Efecto del WSHV en la hidrodeoxigenación de guayacol sobre el catalizador 1.1Rh-HY.....	88
4.6 Hidrodeoxigenación de la mezcla fenol/anisol.....	90
4.7 Desactivación y regeneración.....	88
4.8 Síntesis y caracterización de los catalizadores Rh-HY.....	94
4.8.1 ICP-OES.....	95
4.8.2 SEM-EDS.....	95
4.8.3 TGA/DTG.....	96
4.8.4 TPO.....	96
4.8.5 TPR.....	97
4.8.6 XRD.....	98
4.8.7 Fisisorción de N ₂	99
4.8.8 TPD-NH ₃	100
4.8.9 ²⁷ Al MAS NMR.....	102
4.8.10 TEM.....	103
4.8.11 XPS.....	103
Bibliografía.....	105

Capítulo V. Hidrodeoxigenación de guayacol, fenol y anisol en Rh-Hβ

5. Resultados y discusión.....	108
5.1 Hidrodeoxigenación de guayacol sobre zeolita Hβ.....	108
5.2 Hidrodeoxigenación de Guayacol sobre 0.7Rh-Hβ.....	109
5.2.1 Regeneración de 0.7Rh-Hβ e hidrodeoxigenación de Guayacol	111
5.3 Efecto del WSHV en la hidrodeoxigenación de guayacol.....	113
5.4 Efecto de la cantidad de Rh en la HDO de guayacol.....	115
5.5 Efecto del WSHV en la hidrodeoxigenación de guayacol sobre el catalizador 0.9Rh-Hβ.....	117
5.6 Hidrodeoxigenación de la mezcla fenol/anisol.....	119
5.7 Síntesis y caracterización de los catalizadores Rh-Hβ.....	121
5.7.1 ICP-OES.....	121
5.7.2 SEM-EDS.....	121
5.7.3 TGA/DTG.....	122

5.7.4 TPO.....	123
5.7.5 TPR.....	124
5.7.6 XRD.....	125
5.7.7 Fisisorción de N ₂	126
5.7.8 TPD-NH ₃	127
5.7.9 ²⁷ Al MAS NMR.....	129
5.7.9 TEM.....	130
Bibliografía.....	132

Capítulo VI. Discusión

6. Discusión General.....	135
6.1 Discusión de la caracterización.....	135
6.1.1 pH e intercambio iónico.....	135
6.1.2 TGA.....	137
6.1.3 TPO.....	137
6.1.4 TPR.....	138
6.1.5 SEM-EDS	138
6.1.6 TEM-EDS.....	139
6.1.7 Fisisorción de N ₂	139
6.1.8 DRX.....	140
6.1.9 ²⁷ Al MAS NMR.....	141
6.1.10 TPD-NH ₃	142
6.2 Discusión de la actividad.....	143
6.2.1 HDO de guayacol en soportes.....	143
6.2.2 HDO de los catalizadores 0.9Rh-HY-R y 0.7Rh-HBeta-R.....	144
6.2.3 Efecto del WSHV.....	145
6.2.4 Efecto de la cantidad de Rh.....	146
6.2.5 Efecto del WSHV.....	147
6.2.6 Comparación del rendimiento catalítico y la estabilidad de los soportes HY y HBeta y Rh-HY-R.....	147
6.3 Relación estructura-actividad catalítica.....	148
6.3.1 Efecto de la estructura de soporte sobre la actividad catalítica de HDO.....	148
Bibliografía.....	150

Capítulo VII. Conclusiones y Perspectivas

7. Conclusiones y perspectivas.....	153
7.1 Conclusiones.....	153
7.2 Perspectivas.....	155

Resumen

La búsqueda de nuevos combustibles sustentables y seguros ha fomentado el desarrollo de nuevas fuentes de energía y procesos que hagan frente a los desafíos del mundo actual. En este sentido, los biocombustibles juegan un papel cada vez más importante para satisfacer la demanda de combustibles líquidos, ya que los combustibles actuales se producen principalmente a partir de petróleo cuyas reservas se están agotando rápidamente.

Los biocombustibles derivados de la biomasa tienen un alto contenido de oxígeno y un bajo poder calorífico, por lo tanto, es indispensable remover el oxígeno para que pueda asemejarse al petróleo crudo. Por ende, se requiere mejorar la calidad del biocombustible mediante el proceso de hidrotreamiento catalítico; éste consiste en alimentar hidrógeno el cual resulta en la transformación de los compuestos oxigenados a compuestos de hidrocarburos que mejoran la calidad del combustible.

Esta tesis se centró en la síntesis de catalizadores eficientes para la hidrodeseoxigenación de compuestos derivados de la lignina incidiendo en las funcionalidades soporte y naturaleza de las fases activas, incluyendo el estudio de la actividad de los catalizadores sintetizados frente a alimentaciones modelo, así como su caracterización fisicoquímica con el fin de conseguir el conocimiento detallado de estos sistemas catalíticos, el cual permitió fijar los desarrollos de la presente línea de investigación.

Las series estudiadas fueron las de los catalizadores con base en Rh soportados en zeolita HY y H β con diferentes cantidades de metal y variaciones en las condiciones de reacción como la temperatura y WSHV. Estos catalizadores elucidaron la importancia de la función bifuncional en la hidrodeseoxigenación de fenol, anisol y guayacol siguiendo una secuencia de hidrogenación-deseoxigenación-hidrogenación. La ruta de reacción fue la siguiente: (1) hidrogenación del anillo aromático del compuesto fenólico hacia su versión alifática oxigenada, (2) deseoxigenación del oxigenados alifático sobre los sitios ácidos para producir la olefina correspondiente, en donde el número de etapas de deseoxigenación depende de las distintitas funcionalidades del oxígeno presente en el compuesto oxigenado, grupo -OH y -OCH₃. (3) hidrogenación de la olefina para producir el hidrocarburo saturado y libre de oxígeno. En la hidrodeseoxigenación de guayacol, el anillo aromático es hidrogenado dando como producto 2-metoxiciclohexanol seguido de la deseoxigenación por medio de las rutas de deshidratación y desmetoxilación para producir ciclohexeno que finalmente es hidrogenado hacia ciclohexano.

Las reacciones de HDO a diferentes temperaturas, entre 150-250 °C y 1.0 h⁻¹, permitieron conocer la temperatura óptima de HDO de guayacol. A 150 °C, los catalizadores mostraron una mínima capacidad de hidrodeshidrogenación con relación a una fuerte desactivación a tiempos cortos de reacción. La pérdida de actividad se debió principalmente a la fuerte adsorción de los compuestos oxigenados. A 200 °C se incrementó notablemente el grado de deshidrogenación alcanzando una estabilidad a tiempos cortos de reacción; sin embargo, a medida que la reacción avanza, el catalizador se desactivó en relación con la disminución en la cantidad de compuestos deshidrogenados. Aunque se favoreció la desorción de los compuestos oxigenados la presencia de los sitios ácidos más fuertes favoreció los efectos de envenenamiento. Finalmente, a 250 °C, los catalizadores alcanzaron una conversión completa y estable durante el tiempo de reacción (4 h) con alta selectividad hacia productos deshidrogenados como metilciclopentano, ciclohexano (producto mayoritario) y metilciclohexano. Sin embargo, un aumento en la velocidad másica de guayacol disminuyó la actividad y selectividad hacia productos deshidrogenados en el transcurso de la reacción. Esto sugiere la prevalencia de sitios ácidos aislados que favorecen la formación de coque bloqueando los poros y cavidades de las zeolitas los cuales restringen el acceso del reactivo a los sitios activos. Para todos los catalizadores, se determinó que la pérdida de actividad y disminución de selectividad hacia compuestos deshidrogenados está directamente relacionada con la formación de ciclohexanona.

Las pruebas de HDO de la mezcla anisol/fenol mostraron que aún a bajas temperaturas (150 °C) los catalizadores Rh-zeolitas son activos, estables y selectivos hacia ciclohexano. En comparación con la rápida desactivación en la HDO de guayacol, se sugirió que la pérdida de actividad está relacionada con una fuerte adsorción del guayacol y de sus productos derivados de la desmetilación o deshidrogenación, como catecol y veratrol, respectivamente, que no están presentes en la HDO en la mezcla anisol-fenol. Estos productos y el guayacol son mayores precursores de coque que el fenol y el anisol. Además, la distribución de productos para la mezcla de fenol/anisol varió en donde se obtuvo una mayor selectividad hacia ciclohexano.

Los resultados de actividad confirmaron la importancia de la adición del metal en las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO) destacando que, el catalizador con mayor cantidad de metal y una mayor relación sitios metálicos/sitios ácidos, presentó un incremento de actividad, estabilidad y selectividad hacia compuestos deshidrogenados. Por lo tanto, se establece que existe una mayor proximidad entre los sitios metálicos y sitios ácidos en donde la etapa limitante es la velocidad de hidrogenación. Por último, las pruebas de HDO del catalizador fresco y regenerado permitieron concluir que el aumento de actividad catalítica está relacionado con un aumento de la mesoporosidad permitiendo una mayor distribución de los reactivos y productos. Además, se sugirió que las

partículas de rodio permanecen estables en la superficie de la zeolita evitando el sinterizado.

Con respecto a la caracterización fisicoquímica de los soportes HY y H β de los catalizadores Rh-Zeolitas, se estableció que el proceso de síntesis modifica las propiedades texturales y químicas de la zeolitas. Ambas zeolitas presentaron una capacidad máxima de intercambio iónico del rodio, con valores del 1.11% en peso y 0.94% en peso para las zeolitas HY y H β , respectivamente. Los principales cambios se presentaron durante la etapa de calcinación de las zeolitas en un aumento del área superficial total, área superficial externa y volumen de poro asignado a un aumento de la mesoporosidad intracrystalina. Adjunto a estos cambios, se presentó la transformación de sitios tetraédricos de Al dentro de la estructura de la zeolita hacia especies octaédricas fuera de la estructura. Así mismo, no se presentaron cambios significativos en las relaciones Si/Al lo cual plantea que las especies extraframework se depositan dentro de las zeolitas. Por medio de las pruebas de acidez, el catalizador Rh-H β presentó una mayor distribución de sitios ácidos fuertes. Ambas zeolitas incrementaron el consumo de amoníaco ligado a un aumento del área externa superficial e incremento de la mesoporosidad. Notablemente, el catalizador Rh-H β presentó una modificación en el perfil de termo-desorción de amoníaco incrementando la cantidad de sitios ácidos de fuerza media. Por último, las pruebas termogravimétricas, termo-oxidación y termo-reducción evidenciaron una mayor interacción entre los sitios ácidos de la zeolitas y el rodio.

Diversas comparaciones entre los catalizadores Rh-HY y Rh-H β mostraron que la zeolita H β presentó una mayor actividad y selectividad a tiempos cortos, mientras que, a tiempos largos de reacción, la zeolita HY fue más activa y selectiva. Con respecto a la distribución de los productos, la zeolita H β presentó una mayor formación de metilciclopentano, metilciclohexano y biciclohexil. Estas diferencias están relacionadas al tipo de estructura de la zeolita por su porosidad, cavidades y naturaleza de los sitios ácidos. Aunque la zeolita β no presentó una cantidad significativa de sitios octaédricos, ésta presenta una alta disponibilidad sitios ácidos Lewis como especies tetraédricas. En contraste, la zeolita HY presentó una relación alta de sitios tetraédricos/sitios octaédricos, en donde los sitios octaédricos pueden funcionar como sitio ácidos Lewis sugiriendo la posibilidad una sinergia con los sitios ácidos Brønsted.

Este trabajo demostró que los soportes HY H β de alto contenido de sílice son soportes de catalizador de rodio eficientes para procesos HDO en condiciones relativamente suaves. Nuestros resultados resaltan el sistema de hidroximetilación en fase líquida a alta presión como una alternativa prometedora para mejorar la biomasa derivada de lignina. Se pueden desarrollar materiales de mejor rendimiento y rentables

al minimizar el número de sitios de ácido aislados o al usar metales de transición menos costosos, como Ni, Co y Mo. Esperamos que las ideas fundamentales de este trabajo impulsen los esfuerzos futuros para desarrollar catalizadores bifuncionales altamente eficientes para la hidrogenación de compuestos ricos en fenólicos.

Capítulo I

Introducción

1. Introducción

1.1 Situación energética

Debido a la creciente población global, vivir con recursos limitados hoy en día representa un gran desafío.¹ La demanda en ascenso de los combustibles fósiles, productos químicos y la dependencia de la sociedad sobre los recursos no renovables como el petróleo, carbón y gas natural, llevan asociados importantes problemas económicos, políticos y ambientales. En la actualidad, la rapidez de consumo de los combustibles fósiles es varios órdenes de magnitud superior a la rapidez de generación. Esta descompensación conducirá a su agotamiento en las próximas décadas. Adicionalmente, el consumo de combustible fósiles para la generación de energía y transporte produce grandes cantidades de CO₂, lo que contribuye al calentamiento global, y sus respectivos problemas climáticos. Así mismo, la desigualdad geográfica en la disposición de las reservas de petróleo es causa de importantes conflictos internacionales para la obtención de los combustibles.

Para mitigar estos problemas, es indispensable promover el desarrollo de tecnologías sustentables que podría permitir el uso eficiente de recursos renovables.²⁻⁵ Para el 2030, como objetivo a largo plazo, el departamento de agricultura de los E.U.A y el departamento de energía de los E.U.A proyecta una producción del 20% de los combustibles de transporte a partir de la biomasa.⁶ También, la administración de información de energía de los E.U.A. predice un acelerado crecimiento en la producción de combustibles derivados de la biomasa dentro de las próximas tres décadas, independientemente de las fluctuaciones de los precios del crudo.⁷ En 2005, aproximadamente 14% del total de consumo de energía mundial y más del 3% de consumo energético de E.U.A. fue suministrado por la biomasa. Además de ser una fuente renovable de carbón, es un material que permite producir combustibles líquidos con emisiones cercanas a cero de CO₂ y azufre. Esto permitiría mitigar algunos efectos negativos de la combustión de los combustibles fósiles como emisiones de gases invernaderos y gases ácidos (NO_x, SO_x).⁸⁻¹¹ Sin embargo, son limitadas las fuentes para obtener los biocombustibles y químicos; se necesitan extensas áreas de tierra fértil y agua, destruyen la naturaleza al mismo tiempo que contaminan el medio ambiente, y compiten con la demanda de alimentación.

En esta situación, los biocombustibles están experimentando una demanda creciente. Principalmente, porque es que es un recurso renovable y posee una huella de carbono bastante reducida, es decir una parte del CO₂ emitido a la atmósfera durante la combustión lo absorben de nuevo las plantas, lo que contrasta con los combustibles fósiles. Además, mientras que la electricidad y el calor pueden generarse a partir de un

amplio espectro de alternativas (energía solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica, calor, entre otras), la producción de combustibles líquidos para el transporte es casi exclusiva en el uso de biomasa como única fuente de carbono alternativa a los combustibles fósiles. Por último, las normas medioambientales son cada vez más estrictas e imponen una producción de biocombustibles de forma ascendente. *The Renewable Energy Directive* (RED) de la Unión Europea ha señalado que el combustible convencional incorporará un 10% de biocombustibles del total de combustible convencional para el año 2030.¹² Con esta normatividad, los biocombustibles contribuirán a la reducción de CO₂ en un 35% y, por lo tanto, los combustibles derivados de la biomasa podrían ser los combustibles del futuro, ya que pueden producirse dentro de un ciclo relativamente corto.^{13,14}

La alternativa más viable en el uso de la biomasa es la lignocelulósica. Ésta es la materia prima más prometedora para producir combustibles de transporte y químicos, debido a su abundancia, naturaleza no comestible y es generada en considerables cantidades a partir de la silvicultura y actividad agrícola en todo el mundo.⁵ El término lignocelulósica se relaciona con la celulosa que está entrelazada con la lignina dentro de las paredes celulares de las plantas; mientras que, generalmente, “biomasa” se refiere a las plantas. La biomasa es un término general que se utiliza para materiales orgánicos de hidrocarburos, principalmente carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, y azufre, aunque estos últimos dos únicamente están presentes en pequeñas cantidades. También, la biomasa contiene impurezas inorgánicas como son las cenizas (ash) con concentración variable, dependiendo del tipo de biomasa. La concentración de cenizas es alrededor de 5-10% en peso en residuos de la agricultura en donde los elementos mayoritarios son Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti.^{15,16} Más de 1.37 billones de toneladas de biomasa seca pueden ser accesible a partir de la agricultura y de los bosques. El uso de los residuos alimentarios vegetales (por ej. cáscara de plátano, coco, naranjas), forestales y agrícolas (por ej. rastrojo de maíz, cáscaras de arroz, bagazo de caña de azúcar) han sido sugeridos como un recurso rico en lignocelulosa,¹⁷ con la ventaja de que pueden obtenerse a bajo costo y dentro de un ciclo de vida relativamente corto.¹⁸

1.2 Biocombustibles

El término biocombustible se refiere a los combustibles líquidos o gaseosos que se producen principalmente a partir de la biomasa, para el sector de transporte.¹⁹ Estos se dividen en combustibles de primera y segunda generación, que se distinguen por el tipo de materia prima empleada y los avances tecnológicos para obtenerla.²⁰

Los biocombustibles de primera generación se producen a partir de azúcares como la caña de azúcar y del almidón de algunos cereales como el arroz, el trigo, el maíz, papa, y la cebada para fabricar bioetanol, así como de semillas (canola, soja, palma, ajonjolí, sésamo) de las que se extraen aceites que son susceptibles de procesos de esterificación para fabricar biodiesel. El bioetanol se produce a partir de la fermentación del azúcar o del almidón y el biodiesel se produce mediante esterificación de aceites vegetales.²¹⁻²³ Estos biocombustibles se han producido en muchos países,²⁴⁻²⁵ pero han recibido fuertes críticas debido a que requieren biomasa de calidad alimentaria para su producción, aunado a que demandan grandes superficies de tierras de cultivo y agua, cuando, en la realidad, existen índices de pobreza y hambre en varios países. Además, su eficiencia energética por unidad de tierra cultivada es relativamente baja (en comparación con los cultivos energéticos),²⁶ además de incrementar el precio de los alimentos, y producir un impacto negativo en la biodiversidad. Adicionalmente, se ha señalado que la reducción en la emisión de gases de efecto invernadero resulta limitada al mismo tiempo que los costos de producción son relativamente altos.²⁷ El incremento en las preocupaciones del impacto de los biocombustibles de primera generación ha llevado a mirar con mayor interés el desarrollo de biocombustibles a partir de biomasa no alimentaria o comestible.

Los biocombustibles de segunda generación se producen a partir de biomasa no comestible (biomasa lignocelulósica o lignocelulosa) que se obtiene de desechos de la agricultura, desechos forestales y desechos municipales. La lignocelulosa constituye una porción no comestible de la mayoría de los cultivos alimentarios la cual no tiene valor agregado y puede usarse en la producción de biocombustible. Los cultivos energéticos como sauce, poplar, y pasto, por su rápido crecimiento, se utilizan en la producción de energía. Estos tienen un alto rendimiento por unidad de área con respecto a los cultivos convencionales y usualmente se pueden emplear para la producción de biocombustibles. Otra ventaja de producir combustibles de segunda generación radica en que la materia prima siempre está disponible para la producción de biocombustibles.

1.3 Lignocelulosa

La lignocelulosa está constituida por tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa, y la lignina en porciones aproximadas de 35-45 %, 25-35%, y 15-25% en peso, respectivamente, dependiendo del tipo de la biomasa. La celulosa es un polímero lineal de unidades de glucosa con estructura cristalina y partes amorfas, mientras la hemicelulosa es un polímero amorfo heterogéneamente ramificado de pentosas y hexosas, principalmente xilosa, arabinosa, manosa, galactosa y glucosa.²⁸ La lignina está constituida por tres principales unidades monoméricas fenilpropano: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. De forma natural, es un polímero tridimensional complejo amorfo hidrofóbico compuesto de varias unidades fenilpropano (unidades C₉) enlazadas a través de una amplia variedad de enlaces C-O y C-C. Las concentraciones de las unidades fenilpropano varían con los compuestos presentes en la materia prima y el método de separación. Aún es tema de debate la estructura exacta de la lignina. Además, ésta es el segundo compuesto más abundante de la lignocelulosa con un 40% en peso de la biomasa en base seca,²⁹ y la más inutilizable en el sentido del consumo básico.

Dentro del concepto de biorefinería que integra los procesos y tecnologías para la conversión de la biomasa, ésta demanda el uso eficiente de los tres componentes principales.¹¹ Sin embargo, la mayoría de los esquemas de las biorefinerías se enfocan en utilizar las fracciones más fáciles de convertir (celulosa y hemicelulosa) mientras la lignina permanece relativamente inutilizable en su potencial, de esa forma se limitan las investigaciones enfocadas en la valorización de la lignina para su conversión hacia combustibles de transporte.³⁰ El proceso de lignocelulosa hacia etanol utiliza la celulosa y hemicelulosa, dejando a la lignina como un desecho. Adicionalmente, la industria papelera también genera grandes cantidades de lignina. Actualmente, la lignina se utiliza directamente en sistemas de calderas (low-grade boiler) para proporcionar calor y energía al proceso.² Sin embargo, la estructura química de la lignina indica que puede utilizarse como una fuente para obtener productos químicos, en el caso de romperla en unidades moleculares más simples. Los grupos funcionales que tienen un mayor efecto sobre la reactividad de la lignina son los grupos metoxilo, hidroxilos fenólicos y alifáticos, alcohol bencílico, éteres no cíclicos bencílico y carbonilos.³¹

1.4 Conversión de la lignina

Una limitación importante para la manufactura de combustibles de transporte y diversos productos químicos radica en que la materia prima contiene altos niveles de oxígeno, de 35-45 % en peso en base seca. La biomasa tiene altas relaciones de C/O y bajas relaciones de C/H, lo cual la convierte en una fuente de bajo contenido energético.

Por ejemplo, el rastrojo de trigo y las astillas de madera contienen aproximadamente 17 MJ kg⁻¹, mientras que el combustible diesel proporciona 43 MJ Kg⁻¹. Además, la complejidad de la lignocelulosa por su alto grado de polimerización dificulta obtener productos específicos a través de las transformaciones químicas más simples. Por lo tanto, para producir combustibles de transporte o productos químicos, es necesaria la remoción del oxígeno total o parcial del oxígeno.

Por ello, es indispensable realizar tratamientos de la biomasa, existiendo dos rutas para transformar la lignocelulosa hacia químicos y combustibles de transporte: conversión biológica y conversión termoquímica.^{11,18} A nivel de escala industrial, los métodos termoquímicos son los más redituables permitiendo convertir la biomasa sólida en moléculas de menor peso molecular en fase líquida o gas, por medio del rompimiento de los enlaces C-O y C-C.³² Este proceso puede llevarse a cabo por licuefacción³³⁻³⁹ y pirólisis.⁴⁰

1.4.1 Pirólisis

La pirólisis representa el tratamiento térmico de la biomasa en ausencia de oxígeno, con y sin catalizador [3]. La pirólisis convierte a la lignina en un bio-aceite y gases; la proporción entre la cantidad de líquido y gas depende principalmente de la temperatura y velocidad de calentamiento. La biomasa se procesa a temperaturas intermedias (300-600 °C) con velocidades de calentamiento elevadas (103-104 K s⁻¹) y tiempos de residencia cortos (1-2 s).⁴¹⁻⁴³ De este modo, el proceso de pirólisis puede incrementar la densidad energética (MJ kg⁻¹) de la biomasa cruda (sin procesar) en un factor de 7-8, obteniendo como producto un bio-aceite.^{44,45} En la biomasa se identifican más de 300 compuestos diferentes, donde la composición específica de los productos depende del origen de ésta y de las condiciones de proceso.⁴¹ La composición de los productos y el rendimiento de compuestos individuales están ligados en la fuente de la lignina y del método de separación. La lignina de madera ligera (softwood) ha mostrado tener una mayoría de unidades guayacil, mientras que la madera dura (hardwood) ha mostrado una proporción similar de grupos guayacil y siringil.⁴⁶

1.4.2 Licuefacción

La licuefacción consiste en calentar la biomasa en algún solvente en presencia de un catalizador para obtener productos líquidos.^{18,59} Como una destacada tecnología de conversión termoquímica, la licuefacción puede proporcionar rutas eficientes para convertir la biomasa en aceite de licuefacción o bio-crudo licuado.⁶⁰ El bio-crudo licuado contiene más de 200 compuestos con diferentes pesos y tamaños moleculares.^{61,62} El rango recomendado de temperatura varía entre 300 y 370 °C, dependiendo del tipo y de la composición de la biomasa. A temperaturas más elevadas, p. ej. 350 °C, se producen

principalmente gases que inhiben la producción de bio-aceite. A temperaturas más bajas, del orden de 280 °C, se reduce la conversión de biomasa.⁶³ Dado que los precursores de biomasa son residuos, se reducen notablemente las emisiones netas de dióxido de carbono. En términos de rendimiento, no se puede comparar la licuefacción con la pirólisis. Sin embargo, la licuefacción tiene otras ventajas fundamentales, tales como la producción de un bio-aceite estable y un medio de reacción acuoso, que no requiere secado, proceso con alto consumo de energía.⁶⁴ El bio-crudo licuado es una mezcla compleja que contiene compuestos fenólicos renovables y de alto valor agregado como 4-metoxifenol, dimetilfenol, siringol y catecol⁴⁰ y contiene 30 % en peso de fenólicos derivados de la lignina con alta densidad energética.³⁷ A pesar de que se han propuesto varios métodos para la extracción de compuestos fenólicos del bio-aceite,³⁸ los estudios referentes a la caracterización y al fraccionamiento del bio-aceite no fueron enfocados sobre la extracción de fenólicos. Estas investigaciones proporcionaron información valiosa sobre la composición del aceite licuado y el efecto del solvente en la extracción de fenoles. Aunque el bio-aceite puede ser separado en fracciones solubles y no solubles en agua, el mejoramiento y el empleo de las fracciones insolubles en agua no han sido ampliamente estudiadas.

El pH del bio-aceite se encuentra, por lo general, en el intervalo de 2 a 4.⁶⁵ Esta naturaleza ácida constituye un problema ya que requiere de condiciones muy severas en los equipos de almacenamiento, transporte y procesado. Los materiales comunes de construcción tales como acero inoxidable y aluminio han demostrado ser inadecuados cuando se trabaja con bio-aceites debido al problema de la corrosión.^{64,33} Además, presentan inestabilidad durante el almacenamiento, donde la viscosidad, el poder calorífico y la densidad se ven afectadas, debido a la presencia de compuestos orgánicos altamente reactivos.

Con base en lo anteriormente expuesto, para que los bio-aceites puedan ser utilizados como combustibles de transporte, es necesario remover en su totalidad el oxígeno existente en los bio-aceites mediante procesos de desoxigenación. Esto permitirá obtener dos tipos de productos con diferentes implicaciones químicas. Los hidrocarburos aromáticos, como benceno y tolueno son productos químicos de alto valor agregado en la industria química mientras que los ciclohexanos, como ciclohexano y metilciclohexano, son compuestos que pueden ser empleados como combustible de transporte libre de oxígeno.

1.5 Hidrodesoxigenación

La mejora del bio-aceite a escala comercial, en términos de costos e infraestructura, está todavía en fase de estudio. Una solución ideal de esa mejora del

bio-aceite sería el empleo de la infraestructura actual de las refinerías de petróleo, capaz de reducir las emisiones de CO₂ y así reducir el impacto ambiental.⁵¹ Se han desarrollado varios procesos catalíticos para reducir el contenido de oxígeno de los bio-aceites a condiciones intermedias, como la esterificación con alcoholes,^{66,67} craqueo, reformación en fase acuosa (APR), reformación con vapor de agua, gasificación y hidrodesoxigenación (HDO).⁶⁸⁻⁷⁰

El proceso de HDO parece ser el más factible, puesto que, en la infraestructura actual presente en las refinerías, las unidades de hidrotreatmento tradicionales se pueden utilizar para llevar a cabo reacciones de HDO, donde el oxígeno se elimina bajo presión de hidrógeno y en presencia de un catalizador. En un proceso HDO, debe suministrarse H₂ a partir de una fuente externa, llevándose a cabo a temperaturas relativamente bajas (200 – 400 °C) y a altas presiones (4 – 20 MPa) en reactores por lotes (batch reactor) o en procesos de flujo continuo de lecho fijo. Los compuestos que contienen oxígeno se reducen a hidrocarburos cuyo contenido calorífico se incrementa notablemente con respecto al compuesto oxigenado.

Generalmente, el mecanismo de HDO involucra la ruptura de enlaces C-O o C=O para la remoción de oxígeno de los compuestos oxigenados bajo presión de hidrógeno y en presencia de un catalizador. El proceso de HDO procede a través de rutas principales de reacción: desoxigenación directa (DDO), hidrogenación-desoxigenación-hidrogenación (HYD) o tautomerización-desoxigenación.⁷¹ También, se pueden llevar a cabo otras rutas de reacción como son, la descarboxilación/descarbonilación, craqueo, e hidrogenación. Cabe mencionar, que la ruta de DDO también es capaz de hidrogenar los aromáticos obtenidos hacia productos completamente saturados. Por ejemplo, en la DDO de o-cresol el incremento en la temperatura desplaza el equilibrio termodinámico hacia productos aromáticos, favoreciendo la formación de tolueno sobre la producción de metilciclohexano.

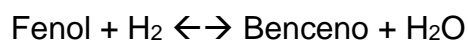
Debido a la complejidad química entre las diversas fuentes de biomasa, el reto principal es desarrollar técnicas efectivas de análisis para la evaluación de la HDO en el bio-aceite. Notables diferencias en la distribución de productos del bio-aceite se han observado dependiendo del origen y el método de extracción de la lignina.^{33,72} Por ejemplo, la lignina presente en la madera dura (árboles angiospermos, ej. roble) contiene mayor concentración de grupos metoxilo del tipo siringilo en comparación con la lignina presente en la madera ligera (gimnospermas, ej. pino).⁷² Estas diferencias aumentan la dificultad para obtener muestras idénticas de lignina a partir de biomasa heterogénea mientras la estructura cambie durante el proceso de separación, aun usando el mismo procedimiento⁷³.

Durante el proceso de HDO ocurren una gran variedad de reacciones complejas en serie, en paralelos y entrecruzadas, en donde el principal reto consiste en obtener altos rendimientos de producto líquido, bajos rendimientos de coque y operar en continuo en periodos prolongados. En los últimos años ha habido un creciente interés con relación a la investigación científica en reacciones de HDO y se han investigado intensamente la mejora de los biocombustibles provenientes de la biomasa,^{41,42,74,75} y los mecanismos de reacción, así como la cinética de la reacción de HDO.^{68,76,77,78}

1.6 Mejoramiento de la calidad del bio-aceite

El procesamiento catalítico para la mejora del bio-aceite es complicado debido a la gran diversidad de compuestos presentes. En la unidad de hidrotreamiento pueden ocurrir de forma simultánea, reacciones de craqueo, descarbonilación, descarboxilación, hidrocraqueo, hidrodeseoxigenación, hidrogenación y polimerización.^{75,76,80}

La gran variedad de compuestos presentes en el bio-aceite, originada por la diversidad de las materias primas utilizadas (biomasa), hace que exista un número elevado de factores que afectan el proceso de HDO. Para obtener una visión general de la termodinámica, Barin⁸¹ planteó las reacciones a partir de un modelo sencillo como es la reacción del fenol con hidrógeno:



Las reacciones de transformación del fenol han sido propuestas por Massoth y col.⁸² y Yunquan y col.⁸³. El cálculo de equilibrio termodinámico para las dos reacciones muestra que para conseguir la conversión completa de fenol se necesitan temperaturas de al menos 600 °C a presión atmosférica y en condiciones estequiométricas. El aumento de la presión o el exceso de hidrógeno desplazarán el equilibrio hacia la conversión completa. También se han hecho cálculos similares con furfural, obteniendo resultados similares. De esta manera, la termodinámica no parece constituir un obstáculo para los procesos, cuando se evalúan las reacciones más simples de las moléculas modelo.

En la práctica, es difícil evaluar la conversión de cada componente individual de los biocombustibles. Por eso dos parámetros importantes son el rendimiento y el grado de desoxigenación. Estos parámetros juntos pueden dar una visión general de la efectividad del proceso, debido a que el rendimiento de biocombustible describe la selectividad hacia el producto deseado y el grado de desoxigenación detalla la eficiencia en la eliminación de oxígeno, en otras palabras, la calidad del biocombustible producido. Sin embargo, por separado los parámetros son menos descriptivos ya que para ninguna

reacción se suele lograr un rendimiento del 100%. Además, ninguno de los parámetros se refiere a la eliminación de especies específicas perjudiciales y éstas tienen que ser analizadas en detalle.

La reacción de HDO puede escribirse tal como ha propuesto Bridgwater:^{84,85}



Aquí “CH₂” representa un producto de hidrocarburos no especificado. Esta reacción es exotérmica y cálculos sencillos han mostrado un calor global promedio de reacción del orden de 2.4 MJ/kg cuando se usan biocombustibles.⁸⁶ Se forma agua como producto de la reacción, por lo que se observan dos fases: una orgánica y otra acuosa. Sin embargo, también se ha observado la aparición de dos fases orgánicas debido a la producción de compuestos orgánicos con densidades inferiores y superiores que el agua. En el caso que se formen aceites ligeros, estos se separan en la parte superior del agua, mientras que la fase pesada continúa bajo la fase acuosa. Las dos fases orgánicas formadas se observan generalmente en los casos con diferentes grados de desoxigenación, dándose un alto grado de fraccionamiento de la alimentación.²²

En el caso de la eliminación completa de oxígeno de los compuestos oxigenados, la estequiometría predice un máximo de rendimiento de un 56-58%.⁸⁴ Sin embargo, la desoxigenación completa rara vez se consigue debido al alto número de reacciones que tienen lugar. En su lugar, se forma un producto con oxígeno residual. En este sentido, un trabajo de Venderbosch y col²² describe la estequiometría de HDO como (incluyendo fase gaseosa):



Donde el compuesto CH_{1.47}O_{0.11} es de la fase orgánica y CH_{3.02}O_{1.09} es el compuesto orgánico más ligero que se sitúa sobre la fase acuosa. En la fase orgánica resultante, la relación O/C es significativamente menor (0.11) que la proveniente del *bio-aceite* (0.56). Sin embargo, en la fase acuosa se observa una mayor relación O/C (1.09) que en el *bio-aceite*.

1.6.1 Condiciones que afectan la reacción de HDO

Respecto a las condiciones de reacción de HDO, se utiliza alta presión, en el rango de 7.5 a 30 MPa,^{42,87-90} Al trabajar a alta presión, se favorece la solubilidad del hidrógeno en el *bio-aceite* y por lo tanto una mayor disponibilidad de hidrógeno en la superficie del

catalizador. Esto aumenta la velocidad de reacción y disminuye aún más la coquización en el reactor.^{22,91}

Además, el tiempo de residencia juega un papel clave, pues a mayores tiempos de residencia mejor es el grado de desoxigenación obtenido.⁴² En un reactor de flujo continuo, Elliott y col.⁸⁸ mostraron que el contenido de oxígeno de un bio-aceite mejorado disminuyó desde el 21% al 10% en peso al disminuir LHSV (velocidad espacial de líquido) de 0.70 h⁻¹ a 0.25 h⁻¹ con un catalizador de Pd/C y unas condiciones de reacción de 14 MPa y 340°C. En general la LHSV debería ser del orden de 0.1-1.5 h⁻¹.⁹⁰ Este tiempo de permanencia es válido tanto para los reactores de flujo continuo como para operación intermitente, que por lo general se llevan a cabo en periodos de tiempo de 3-4.^{80,92,93}

Con relación a la temperatura de reacción, de forma generalizada, las reacciones de HDO se llevan a cabo a temperaturas entre 250-450 °C.^{22,94} Como la reacción es exotérmica y los cálculos de equilibrio predicen una conversión potencial completa de compuestos modelo a temperaturas por encima de 600 °C, parece que la elección de la temperatura de funcionamiento debe estar basada principalmente en aspectos cinéticos. El efecto de la temperatura fue investigado por Elliott y Hart⁸⁸ con un catalizador de Pd/C en un reactor de lecho fijo a 140 bar. Se encontró que el rendimiento de aceite se redujo del 75% al 56% cuando se aumenta la temperatura desde 310 °C a 360 °C. Además, se observó un aumento en el rendimiento de los productos gaseosos por un factor de 3. El grado de desoxigenación se incrementó de un 65% a 310 °C a un 70% a 340 °C. Por encima de 340 °C el grado de desoxigenación no aumentó, en su lugar, se favorecieron las rutas de craqueo. Las observaciones de Elliot y col.⁸⁸ se refieren a la reactividad de los diferentes grupos funcionales presentes en el biocombustible derivado de la biomasa.^{89,95} La **Tabla 1** resume las energías de activación, las temperaturas requeridas para que una reacción tenga lugar y el consumo de hidrógeno para HDO de diferentes compuestos modelo sobre un catalizador Co-MoS₂/Al₂O₃.

Tabla 1. Energía de activación (EA), temperatura de reactividad (T_{RXN}), y el consumo de hidrógeno para la desoxigenación de diferentes grupos funcionales o moléculas sobre un catalizador CoMoS₂/Al₂O₃. Datos:⁹⁵

Molécula	E _A (kJ/mol)	T _{RXN} (°C)	Consumo de H ₂
Cetona	50	203	2H ₂ /molécula
Ácido carboxílico	109	283	3H ₂ /molécula
Metoxi-fenol	113	301	6H ₂ /molécula
4-Metil fenol	141	340	4H ₂ /molécula
2-Etil fenol	150	367	4H ₂ /molécula
Dibenzofurano	143	417	8H ₂ /molécula

En este catalizador la energía de activación para la reacción de hidrodeshidrogenación de cetonas es relativamente baja, por lo que estas moléculas pueden ser desoxigenadas a temperaturas cercanas a 200 °C. Sin embargo, para los enlaces más complejos o impedidos estéricamente por el oxígeno, como es el caso de los furanos o fenoles orto sustituidos, es necesaria una temperatura significativamente más alta para que la reacción proceda. Sobre esta base, la reactividad aparente de diferentes compuestos se ha resumido como:⁷⁷

alcohol > cetona > alquiléter > ácido carboxílico ≈ m-/p- fenol ≈ naftol > diariléter ≈ o-fenol ≈ alquilfurano > benzofurano > dibenzofurano

Un aspecto importante de la reacción HDO es el consumo de hidrógeno. En un trabajo de Venderbosch y col.²² se investigó el consumo de hidrógeno necesario para producir biocombustible en función de la tasa de desoxigenación sobre un catalizador de Ru/C en un reactor de lecho fijo. El consumo de hidrógeno sufre un gran incremento a medida que aumenta el grado de hidrodeshidrogenación de la biomasa. Los compuestos oxigenados altamente reactivos, como cetonas, se convierten fácilmente con bajo consumo de hidrógeno, pero una pequeña parte del oxígeno se une a los compuestos más estables. Así, las moléculas más complejas sufren una hidrogenación inicial/saturación de la molécula y, por lo tanto, el consumo de hidrógeno supera la predicción estequiométrica.⁷⁷ El consumo de hidrógeno para HDO de una cetona es significativamente menor que para un furano. En general, esto significa que con el fin de alcanzar el 50% de hidrodeshidrogenación (aprox. 25% en peso de oxígeno en el *bio-aceite*) se necesitan 8 moles de H₂ por kg de biocombustible producido. Por el contrario, la hidrodeshidrogenación completa (y por consiguiente la saturación) tiene un consumo de hidrogeno de aproximadamente 25 mol H₂/kg, es decir, tres veces más.

El uso de hidrógeno para mejorar los *bio-aceite* tiene dos efectos con respecto al mecanismo de reacción: la eliminación de oxígeno y la saturación de los enlaces dobles. Esto se traduce en la disminución de la relación O/C y el aumento de la relación H/C, los cuales incrementan el poder calorífico (HV) del combustible. Mercader y col.⁸⁷ encontraron que el poder calorífico superior del producto final era aproximadamente proporcional al hidrógeno consumido en el proceso, con un aumento en el HV de 1 MJ/kg por cada mol/kg H₂ consumido. En la **Tabla 2** se resumen los intervalos ideales de trabajo de los distintos parámetros experimentales que influyen en la reacción de HDO.

Tabla 2. Parámetros de operación en la HDO de bio-aceite.

Parámetros	Intervalo de trabajo
Presión (MPa)	7.5-30 MPa
LHSV (h ⁻¹)	0.1 – 1.5
Tiempo de reacción (h)	3-4
Temperatura (°C)	250 – 450
Consumo de H ₂	50% HDO: 8 moles H ₂ /Kg biocombustible producido
	100% HDO: 25 moles H ₂ /Kg biocombustible producido

1.7 Hidrodesoxigenación de compuestos derivados de la lignina

Principalmente, los compuestos oxigenados presentes en el bio-aceite pueden ser clasificados en varios grupos: ácidos, alcoholes, fenoles, azúcares, aldehídos, éteres, esterres, entre otros.⁷⁵

Desde un punto de vista termoquímico, entre estos grupos, la eliminación más difícil proviene de los grupos hidroxilo (-OH) y etérico (-OCH₃) en el compuesto aromático. La reactividad de diferentes grupos funcionales sigue el orden creciente a continuación: aldehídos < cetonas < éter alifático < alcoholes alifáticos < ácidos carboxílicos < éteres fenólicos < fenoles < difenil éter < dibenzofurano. Consecuentemente, la HDO de aldehídos y cetonas procede a baja temperatura (<200 °C), mientras que la de los éteres fenólicos y fenoles puede llevarse a cabo a temperaturas altas >300 °C.

En vista de la complejidad del bioaceite, el diseño de catalizadores debe estar enfocado en la HDO de los compuestos más representativos, en el sentido de los compuestos más refractarios (fenol y sustituidos de fenol) así como aquellos compuestos que tienden a formarse de mayor peso molecular (aldehídos, cetonas, guayacoles, siringoles, catecoles).

Generalmente, para la HDO de compuestos derivados de la lignina, se han propuesto moléculas modelo aromáticas mono- y multi-oxigenadas. Una cantidad considerable de publicaciones han estudiado la hidrodesoxigenación de moléculas modelos representativas del bio-aceite que permiten alcanzar la información necesaria para predecir el funcionamiento global de los catalizadores en el proceso de HDO del bio-aceite.⁵⁵ La elección de la molécula modelo, de la naturaleza del catalizador, y de las

condiciones de reacciones dependen de las funcionalidades de los compuestos presentes en el bio-aceite.

En la categoría de moléculas mono-funcionales se pueden encontrar el fenol, anisol y ácido benzoico mientras que moléculas multi-oxigenadas son el guayacol, veratrol y catecol. Así mismo, se ha abordado el estudio de sus versiones metiladas, por ej, o-cresol, 4-metil anisol, 2-metilguayacol, 2-propilfenol, etc.

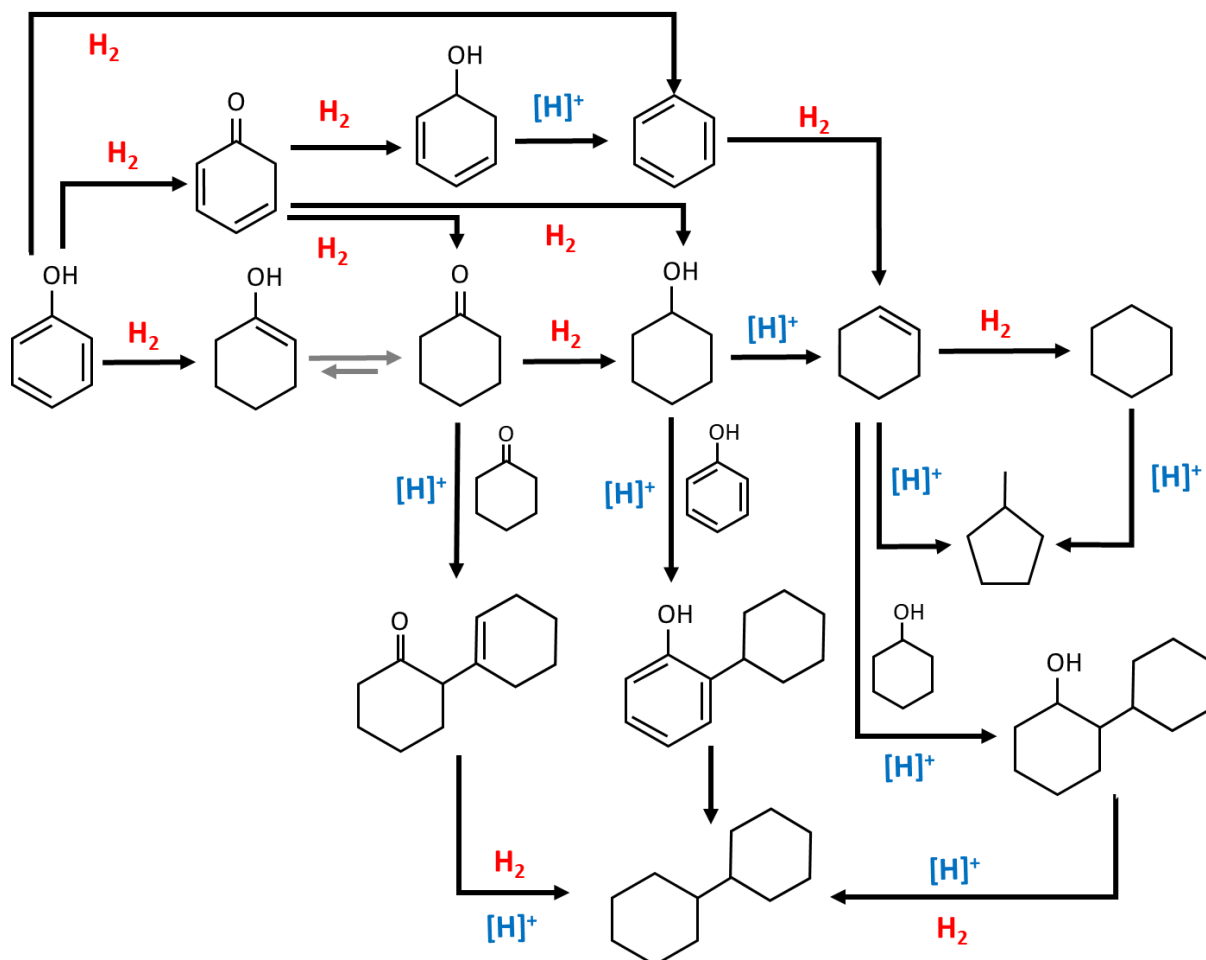
Además del efecto de las funcionalidades presentes en el bio-aceite en el desempeño de la HDO, diversos parámetros de reacción afectan la eficiencia del proceso, que incluyen el tipo de reactor, las propiedades del catalizador, temperatura, presión de hidrogeno, tiempo de reacción (Time on stream, TOS), velocidades espaciales en peso por hora (weight hourly space velocities, WHSV), entre otras. Entre éstas, el catalizador siempre juega el papel central del proceso de HDO, por ello, el diseño del catalizador es el principal tema de investigación a abordar dado su rol imperativo en el mecanismo de reacción y la eficiencia global del proceso de HDO.

1.8 Hidrodesoxigenación de moléculas modelo

1.8.1 Hidrodesoxigenación de fenol

Cantidades considerables de fenoles y sustituidos de fenol se han encontrado en el bio-aceite, 10-20 % en peso, especialmente aquellos derivados de la lignina como el principal componente en la biomasa lignocelulósica. El fenol, por su estructura simple y baja reactividad, ha sido extensamente estudiado como molécula modelo en el proceso de HDO. El objetivo es estudiar el efecto de las diferentes propiedades de los catalizadores en amplio rango de temperatura y presión. El grupo funcional hidroxilo (-OH) es el único grupo que contiene oxígeno en el fenol. La principal ruta es el rompimiento del enlace $C_{\text{aromático}}\text{-OH}$ en el proceso de desoxigenación. Debido a la alta energía de disociación del enlace $C_{\text{aromático}}\text{-OH}$ (468 kJ/mol),⁹⁶ la remoción del átomo oxígeno del grupo hidroxilo es muy difícil, por lo cual es necesario realizar condiciones severas de operación.^{61,97} Principalmente, el rompimiento del enlace $C_{\text{aromatic}}\text{-OH}$ ocurre por reacciones de hidrodesoxigenación. La hidrodesoxigenación del fenol se lleva a cabo por medio de dos rutas paralelas. La primera ruta es la desoxigenación directa (DDO) en presencia de H_2 para producir benceno como producto aromático. La segunda ruta implica la hidrogenación del anillo aromático (HYD) para producir ciclohexenol, un intermediario inestable que se tautomeriza a ciclohexanona que después se hidrogena a ciclohexanol. Subsecuentemente, el ciclohexanol se deshidrata para formar ciclohexeno y finalmente se hidrogena hacia el compuesto alifático cíclico, ciclohexano. Adicionalmente, la presencia de los sitios ácidos de naturaleza fuerte, pueden promover rutas de isomerización, craqueo y condensación, dando a la formación de

metilciclopentano, isómeros de hexano y biciclos, respectivamente.^{62,63,98,99} En el **esquema 1** se muestra las principales rutas de reacción en la hidrodeseoxigenación de fenol.

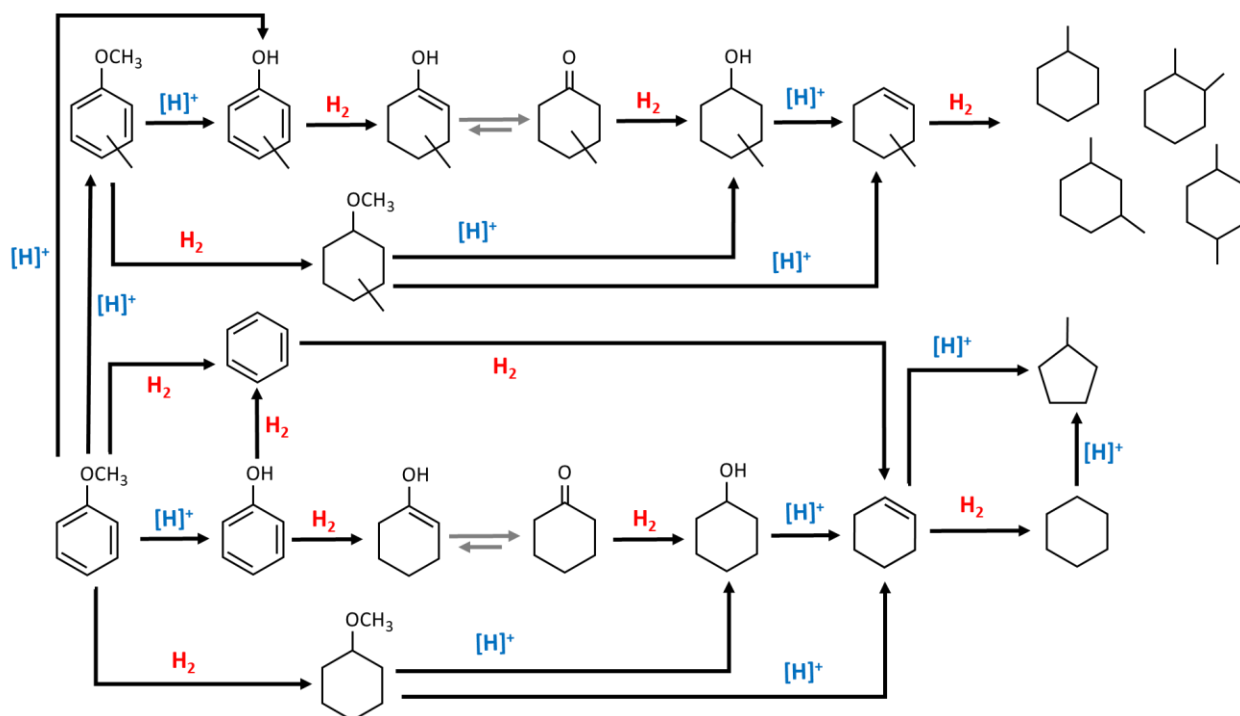


Esquema 1. Rutas de reacción en la HDO de fenol.

1.8.2 Hidrodeseoxigenación de anisol

El anisol, con un grupo metoxi, es otro compuesto fenólico estudiado para aproximar la HDO del bio-aceite. La información obtenida sobre su reactividad ayuda a entender el balance entre las rutas de desmetilación y desmetoxilación. La eliminación del oxígeno puede proceder por medio de tres rutas de reacción:⁵⁵ (i) desmetilación del anisol a fenol seguido de una hidrogenólisis del enlace C-O o hidrogenación del anillo del fenol hacia benceno y ciclohexano, (ii) transalquilación del anisol para formar cresoles y xilenoles seguidos de la desoxigenación hacia tolueno o xilenos, (iii) hidrogenación del anisol a metoxiciclohexano y consecutiva desmetoxilación e hidrogenación para producir ciclohexano y metanol como subproducto. Debido a que el enlace $C_{aromático}-O$ es más

fuerte que el enlace $C_{\text{aromático}}\text{-O-CH}_3$ en la molécula del anisol, la probabilidad del rompimiento directo del grupo metoxi es baja. En el sentido de producir combustibles de transporte con alto índice de octanaje, se ha buscado minimizar la pérdida de carbón por medio de la ruta transalquilación. Los catalizadores bifuncionales, que consisten de una función ácida y una metálica, han demostrado ser activos y selectivos en la transalquilación del grupo metil seguido de la desoxigenación de compuestos oxigenados resultantes para formar xilenos, tolueno, metilciclohexano o dimetilciclohexanos.^{8,156} En el **esquema 2** se muestra las principales rutas de reacción en la hidrodeshidrogenación de anisol.

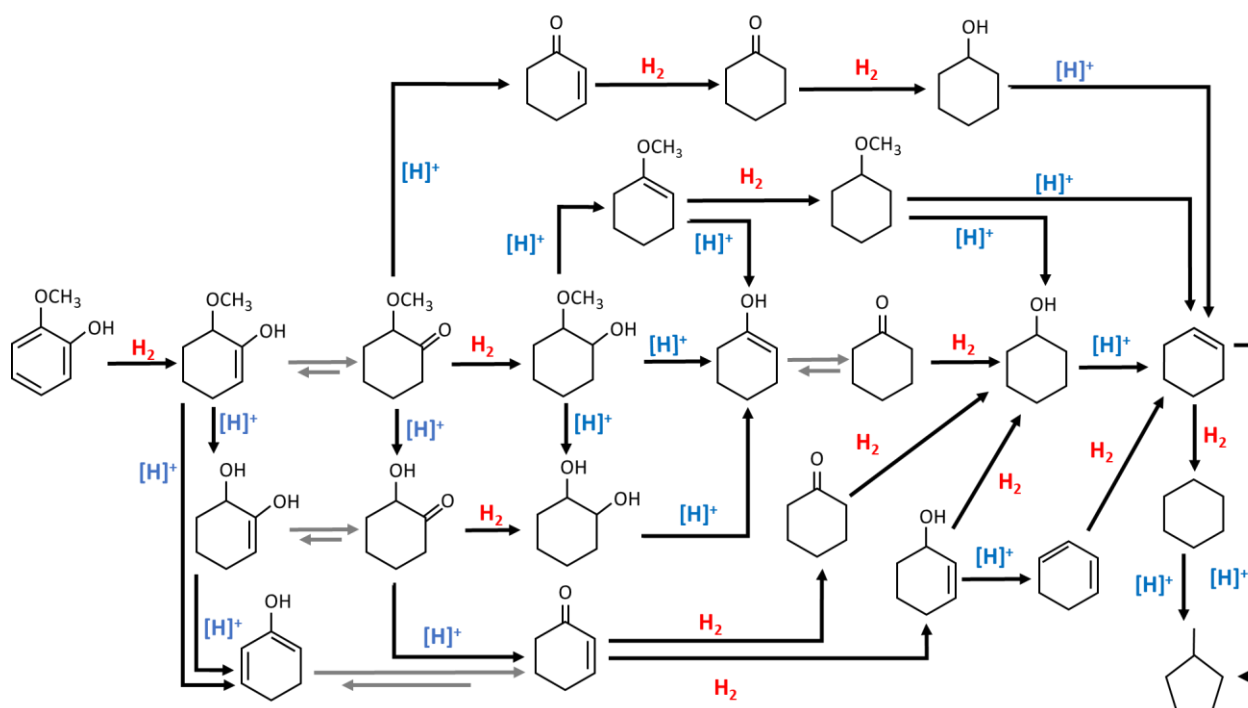


Esquema 2. Rutas de reacción en la HDO de anisol.

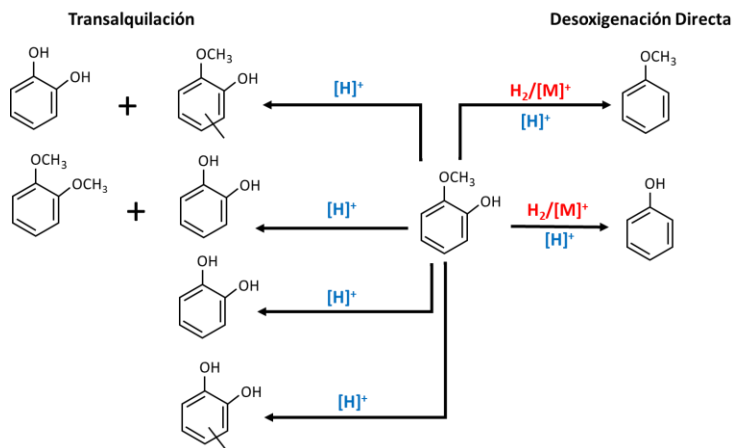
1.8.3 HDO de guayacol

El guayacol es una de las moléculas modelos más atractivas para poder describir la HDO del bio-aceite, al disponer de dos funcionalidades de oxígeno: grupo funcional fenólico ($-\text{OH}$) y grupo funcional metoxi ($-\text{OCH}_3$).^{62,63,64} En comparación con la HDO de fenol y anisol, el guayacol es de los principales precursores en la formación de coque⁶⁵. Se han publicado varias rutas en la conversión del guayacol hacia una gran variedad de productos como fenol, catecol, benceno, ciclohexano, metilciclohexano, metil-sustituidos de fenol, entre otros. El enlace $C_{\text{aromático}}\text{-OH}$ del grupo hidroxilo es más fuerte que el enlace C-O del grupo metoxi, y ambas rupturas ocurren a condiciones estrictas de

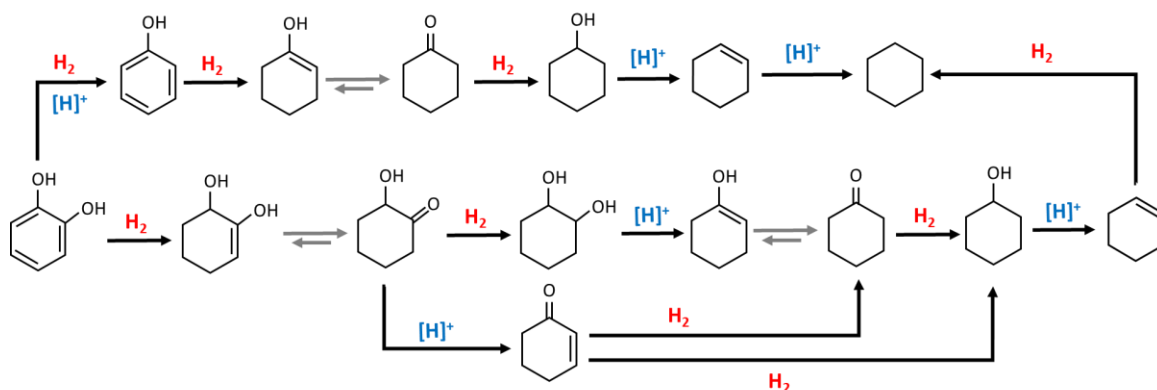
operación (alta temperatura y presión de hidrógeno). En la HDO del guayacol, el grupo metoxi sigue dos rutas de reacción: (i) la desmetilación (DME) por medio de la ruptura del enlace C-O del grupo -OCH₃ para la producción de catecol y metano (subproducto), (ii) la desmetoxilación directa para llevar a cabo la ruptura del enlace C_{aromático}-O y formar fenol y metanol (subproducto)^{100,101}. El oxígeno del grupo fenólico se elimina en forma análoga a la HDO del fenol, donde la remoción que ocurre en el guayacol producirá anisol. La HDO incompleta del guayacol produce compuestos con oxígeno como el catecol, fenol, y cresol¹⁰²⁻¹⁰⁴, los cuales no cuentan con las características específicas para sustituir a los combustibles fósiles. También, se ha evaluado un mecanismo diferente a la desoxigenación directa que incluye dos pasos secuenciales; hidrogenación del anillo aromático del guayacol para formar 2-metoxiciclohexanol seguido por una secuencia de desmetoxilación y deshidroxilación en conjunto con una hidrogenación adicional y formar ciclohexano. Los metales nobles hidrogenan el anillo aromático y los sitios ácidos del soporte catalizan la reacción de hidrogenólisis C_{alifático}-O (ver **esquema 3**). Adicionalmente, en la HDO del guayacol ocurre la transferencia del grupo metil, que es promovida por los sitios ácidos fuertes por medio de las rutas desmetilación/metilación formando productos como catecol, metilcatecoles, metilguayacoles y veratrol, como primera etapa de alquilación (ver **esquema 4**). La HDO del catecol se lleva a cabo por medio rutas de reacción similares a la rutas de HDO del fenol y guayacol (ver **esquema 5**)



Esquema 3. Rutas secuenciales de hidrogenación-desoxigenación-hidrogenación en la HDO de guayacol.



Esquema 4. Rutas de desoxigenación directa (DDO) y de transalquilación en la HDO de guaiacol.



Esquema 5. Rutas de reacción en la HDO de catecol.

1.9 Catalizadores usados en reacciones HDO

En la HDO catalítica de los compuestos derivados de la lignina, el compuesto oxigenado interacciona con los sitios activos presentes en la superficie de un catalizador, en donde el oxígeno se elimina como agua, metanol.^{2,66,105,106} Subproductos como óxidos de carbono y metano están relacionados con pérdidas de carbono. La selección del catalizador más adecuado es el principal objetivo en las investigaciones para un hidrotreamiento efectivo del bio-aceite. Varios estudios se han realizado para el desarrollo de catalizadores con alta actividad-estabilidad catalítica y alta selectividad hacia productos completamente desoxigenados¹⁰⁷. En la actualidad, se han evaluado en la HDO catalizadores convencionales soportados y no soportados para la desulfuración, y catalizadores con base en metales de transición. También, como fase activa se han estudiado catalizadores del tipo carburo, nitruro, y fosfuro. Con la finalidad de aumentar

y preservar la actividad y selectividad se han buscado soportes diversos. Los soportes más usados en el proceso de HDO son carbón, Al_2O_3 , zeolitas, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 . A continuación, se describen algunos de los resultados más relevantes que se han reportado en la bibliografía.

1.9.1 Sulfuros

Inicialmente, los catalizadores sulfurados, como los sulfuros de molibdeno y tungsteno dopados con cobalto o níquel, fueron propuestos como catalizadores de HDO.^{65,107} principalmente por su alta capacidad de adsorber hidrógeno y la habilidad de estos metales para activarlo.⁷¹ A nivel industrial, estos materiales son atractivos debido a su capacidad de remover azufre, nitrógeno, y oxígeno de las fuentes de petróleo. El diseño de los catalizadores para HDO está inspirado por la capacidad de los catalizadores para la hidrodesulfuración (HDS) para remover el azufre de compuestos en los combustibles derivados del petróleo.¹⁰⁸ Los catalizadores convencionales para la HDO son los catalizadores con las fases sulfuro NiMo y CoMo soportadas en Al_2O_3 .¹⁰⁹ Este tipo de catalizadores lleva relativamente hacia altas selectividad en la formación de aromáticos en la HDO de compuestos fenólicos. La fase MoS_2 contiene los sitios activos mientras que los metales Co o Ni actúan como promotores. El níquel o el cobalto poseen la capacidad de donar electrones hacia el Mo para debilitar el enlace metal-azufre, el cual está relacionado con la cantidad de azufre lábil en la fase activa.⁶⁸ Además, la adición del promotor puede mejorar la movilidad del azufre, aumentando las vacantes de azufre que actúan como sitios activos para ambos procesos de HDS y HDO. El oxígeno de la molécula se adsorbe sobre una vacante localizada en el borde de la lámina de MoS_2 , activando el compuesto. Las especies -SH también están presentes a lo largo del borde del catalizador ya que estos se generan a partir del H_2 alimentado. Esto permite la donación de protón del azufre a la molécula adjunta, que forma un carbocatión, dando lugar a la ruptura directa del enlace C-O y formando el compuesto desoxigenado. El oxígeno se elimina después formando la molécula de agua. Para que el mecanismo funcione, es necesario que el oxígeno del grupo formado se adsorba sobre el metal y se elimine como agua.

A pesar de que los catalizadores sulfurados presentan excelente capacidad para la HDO hacia la producción compuestos aromáticos, benceno, tolueno, xilenos, también presentan fuerte desactivación por deposición de coque, adsorción de los subproductos como agua y metanol, y una lixiviación progresiva del azufre de la fase activa. Para preservar la actividad de catalizadores CoMo y NiMo, es necesario co-alimentar compuestos azufrados (por ej. H_2S) al sistema para regenerar los sitios de azufre. Inherentemente, los productos de la HDO son susceptibles a contaminarse por medio de la transferencia de azufre, mientras que el H_2S puede bloquear la adsorción sobre los

sitios activos^{68,64}. Senol y col.^{110,111} observaron que parte del azufre que se pierde de la fase activa da lugar a la formación de pequeñas cantidades de tioles y sulfuros durante la reacción de HDO, concluyendo que estos catalizadores contaminan el biocombustible con azufre. Así mismo, la alúmina ha mostrado ser un soporte ineficiente a causa del agua que se forma como subproducto de la HDO cambiando a una fase inactiva, boehmita (AlO(OH)).⁷⁸ Además, la alta afinidad del carbón sobre la superficie de la alúmina y su fuerte acidez del tipo Lewis resulta en un incremento en la desactivación del catalizador,¹¹² disminuyendo los rendimientos a los productos deseados y limitando a largo plazo el tiempo de vida de los catalizadores. Por lo tanto, es de suma importancia el desarrollo de catalizadores más estables con el objetivo de producir químicos de valor agregado y combustibles de transporte.

En este sentido, con el fin de preservar la actividad y selectividad en la HDO, se ha estudiado el efecto del soporte en los catalizadores convencionales. El carbón activado ha sido propuesto como una opción por ser hidrofóbico y evitar la desactivación por agua. En la HDO de guayacol usando catalizadores de CoMo/C, varios autores¹¹³⁻¹¹⁵ reportaron una mínima formación de coque, conservando conversiones superiores al 70 % en la hidrogenación de grupos carbonilos. El efecto de la fase activa se probó en catalizadores de NiW/C en la HDO de fenol a 1.5 MPa y 573 K, con mayor selectividad (~70 %) hacia la ruta de hidrogenación y conversiones del 95 %.¹¹⁶ También en este trabajo se concluyó que las causas por las cuales los catalizadores de carbón pueden desactivarse es la disminución de la dispersión de la fase activa y la formación de coque, siendo esta última la menos probable ya que no contiene la acidez de la alúmina que desactiva a los catalizadores.

Como una propuesta de soporte básico, Yang y col.,¹¹⁷ probaron CoMo/MgO en la HDO de fenol a 5 MPa y 623 K. En este estudio se concluyó que este catalizador lleva a cabo la HDO, y que a 723 K la adición de fósforo aumentó la actividad 3 veces respecto al CoMo/MgO. Además, evitó la formación de coque, debido a la basicidad del soporte con o sin fósforo. Igualmente, la reacción procede por ambas vías, siendo la hidrogenólisis del fenol la ruta dominante en un 30 % respecto a la hidrogenación, aunque sólo se favorece a temperaturas mayores de 623 K. A pesar de estos resultados, no han sido considerados debido a sus áreas superficiales bajas (< 60 m²/g).

Respecto a investigaciones en catalizadores CoMo/SiO₂, estos presentaron 5 veces menor actividad que catalizadores soportados en alúmina. El soporte SiO₂, a menudo es usado por su carácter inerte (sitios ácidos débiles) y por tener una baja interacción con la fase sulfuro. No obstante, han sido considerados ya que han ayudado a entender la desactivación por formación de coque.⁶⁵ El oxígeno de las moléculas modelo sólo interactuó mediante puentes de hidrógeno con el SiO₂, mientras que en el

soporte de Al_2O_3 se encontraron especies de fenatos interactuando fuertemente con él. Se encontró que el fenol tiene un coeficiente de adsorción 7 veces mayor en la alúmina que en la sílice. Por lo tanto, se concluyó que esto daría lugar a menor producción de coque que en los soportados en alúmina.^{112,118,119}

Otros óxidos interesantes para la HDO son la TiO_2 y ZrO_2 por su alta disponibilidad de sitios ácidos, oxofilicidad y mesoporosidad. Bui y col.¹²⁰ compraron las actividades de CoMo soportado sobre TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 en la HDO de guayacol, y reportaron que la zirconia fue 4 veces mayor en comparación con los otros soportes en conversión hacia hidrocarburos desoxigenados. Además, la ZrO_2 resultó ser el doble de selectiva con respecto a la TiO_2 y el triple de selectiva con respecto a la Al_2O_3 hacia las rutas de desmetoxilación y desoxigenación directa. El sistema CoMoS/ TiO_2 , mostró velocidades relativamente bajas hacia la ruta de hidrogenación. Finalmente, la alta actividad y selectividad que observaron en el sistema ZrO_2 puede deberse al resultado de un efecto combinado entre la fase CoMoS en una cercana interacción con el soporte el cual activa las moléculas oxigenadas.

En el trabajo de Loricera y col,¹²¹ estudiaron el mejoramiento del aceite de oliva en catalizadores sulfurados CoMo soportados sobre diferentes silicatos, SBA-15, SBA-16, DMS-1 y HMS. En este estudio, mostraron que los catalizadores CoMo soportados en silicatos son 3 veces más activos (en contenido-O después de la HDO(%) x (mmol de metal)⁻¹) que el catalizador comercial NiMo/ Al_2O_3 . La actividad de HDO de los catalizadores está fuertemente influenciada por la acidez del soporte en lugar del grado de sulfuración de las especies superficiales de cobalto. Además, todos los catalizadores mostraron ser estables y con una baja desactivación por formación de coque (1.5-2.4 % peso). La mayor selectividad (94.4% hacia parafinas) hacia compuestos libres de oxígeno lo presentó el soporte SBA-15, principalmente por su morfología. Estos autores establecieron que el soporte debe contener una cierta densidad de sitios ácidos (1.06-1.61 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) para favorecer las reacciones de hidrogenación y desoxigenación hacia la formación de parafinas.

1.9.2 Metales no nobles

Como alternativa a los catalizadores convencionales, se ha estudiado el uso de catalizadores con base en metales de transición. Catalizadores de Ni soportado han sido ampliamente estudiados para la HDO de compuestos modelo de la lignina. Catalizadores basados en Ni son altamente activos para la hidrogenación de los anillos aromáticos, debido a la alta actividad de hidrogenación del Ni.¹¹¹ El Ni tiene una electrofilicidad más baja relativa a otros metales de transición como el molibdeno (Mo) o cobalto (Co), por lo que es menos probable que supere la activación y la ruptura directa de los enlaces C =

O y C-O.¹²² Por lo tanto, los productos mayoritarios de las reacciones de HDO en catalizadores basados en Ni son ciclohexanos, en lugar de hidrocarburos aromáticos. Diversos parámetros como el tamaño de partícula metálica, morfología del soporte, tipo (acidez Lewis y Brønsted) y fuerza de acidez del soporte pueden afectar las velocidades de reacción de desoxigenación directa, hidrogenación y la distribución de productos.

Las reacciones de hidrogenación y desoxigenación del fenol sobre Ni/SiO₂ mostraron ser dependientes del tamaño de partícula del Ni. Los resultados mostraron que tamaños de partícula entre 5-20 nm favorecen la rutas de hidrogenación mientras que partículas < 5 nm favorecen la desoxigenación.¹²³ El tipo de soporte también afecta las rutas de reacción en la HDO de fenol, se especula que en soportes de SiO₂ el fenol se hidrogena como primera etapa para formar ciclohexanol seguido de una deshidroxilación para formar ciclohexano. En contraste, los sitios ácidos Lewis en la superficie de Ni/Al₂O₃ puede activar el enlace C-O, resultando en un rompimiento heterolítico para formar el intermediario benceno seguido de la producción de ciclohexano por medio de la hidrogenación.¹²²

Yankovlev y col.¹²⁴ investigaron catalizadores basados en níquel para la reacción de HDO de anisol en un reactor de lecho fijo a temperaturas en el rango de 250 a 400 °C y presiones en el intervalo de 5 a 20 bar. La actividad de estos catalizadores sigue el orden: Ni-Cu/CeO₂ > Ni-Cu/Al₂O₃ > Ni/Al₂O₃ >> Ni/ZrO₂ > Ni-Cu/ZrO₂. A partir de estos resultados se mostró que la fase Ni-Cu tiene un potencial para eliminar completamente el contenido de oxígeno de anisol por medio de una activación adicional de los compuestos oxigenados. En este sentido, Bykova y col.¹²⁵ reportaron que los catalizadores de Ni-Cu soportados en SiO₂ y en SiO₂-ZrO₂ exhiben una alta actividad para hidrodeseoxigenación de guayacol debido a la formación de nanopartículas de Ni (< 30 nm) que favorecen las rutas de desoxigenación directa seguido de la hidrogenación para producir en su mayoría ciclohexano, con selectividad alrededor de 65%.

En el trabajo de Echeandía y col.¹¹⁶ se estudió el efecto de diferentes catalizadores de óxido de Ni-W soportados sobre carbón activo para la reacción de HDO de fenol. El efecto combinado entre el Ni y el W soportados en carbón disminuyó la desactivación del catalizador durante la reacción. Con el carbón activo se obtuvo una menor formación de coque del tipo poli-aromático sobre la superficie de los catalizadores que usando alúmina.

Otro estudio sobre catalizadores basados en Ni, para la desoxigenación de bioaceite producido a partir de madera de pino, se llevó a cabo por Ardiyanti y col.¹¹⁰ Los resultados de este estudio en términos de actividad es el siguiente: NiCu/TiO₂ > NiCu/Al₂O₃ > NiCu/CeO₂-ZrO₂ > NiCu/ZrO₂ NiCu/TiO₂. Este mismo grupo, estudió la

variación de la relación Ni/Cu sobre la alúmina en la HDO del bio-aceite, y reportaron el siguiente orden decreciente de la actividad catalítica: Ni/Cu (8.0) < Ni/Cu (2.02) < Ni/Cu (1.13) < Ni/Cu (0.55). El catalizador NiCu/TiO₂, por su baja temperatura de reducibilidad entre 150-250 °C, mostró el mejor desempeño en términos de consumo de hidrógeno, estabilidad, y actividad catalítica; sin embargo, fue significativa la lixiviación del Ni (5.1% en peso) y Cu (2.3% en peso). La adición de Zn a Ni a estos soportes ha mostrado un efecto positivo en términos de dispersión de Ni¹²⁷ y en rendimiento catalítico.¹²⁸⁻¹³⁰ El uso de óxidos metálicos parcialmente reducidos también ha sido propuesto, siendo eficaces en la mejora de los bio-aceite.^{124,131,132} Así, la forma de óxido activa los grupos oxo y el metal reducido activa el hidrógeno.

Sitthisa y Resasco¹²⁶ estudiaron la reacción de HDO de furfural sobre catalizadores de Cu, Pd y Ni soportados sobre sílice. La distribución de productos esta fuertemente relacionada con la función metálica del catalizador. Una alta selectividad, 98%, se obtuvo hacia alcohol furfúrico sobre el catalizador Cu/SiO₂ con pequeñas cantidades de 2-metilfurano (2%), a 290 °C. En contraste con el catalizador con Cu, la conversión de furfural sobre el catalizador Pd/SiO₂ formó principalmente furano (60%) por la ruta de descarbonilación en donde este compuesto se hidrogena para formar tetrahydrofurano, 20%. Finalmente, el catalizador Ni/SiO₂ fue el único que mostró la formación de los productos por apertura del anillo, butanal, butanol y butano, en pequeñas cantidades 12%, 3%, 10%. La diferencia en la distribución de productos ha sido explicada en términos de una fuerte interacción del anillo furánico con la superficie del metal y del tipo de intermediario que se forma y es estabilizado sobre la superficie de cada metal.

Un enfoque diferente de catalizadores de metales de transición para HDO fue publicado por Zhao y col.¹³³⁻¹³⁵ En estos estudios se observó que los fenoles podrían hidrogenarse mediante un sistema acuoso heterogéneo: catalizador metálico mezclado con un ácido mineral en una solución fenol/agua. En estos sistemas hidrogenados la desoxigenación puede llevarse a cabo por la extracción de agua con el ácido mineral, en este caso la donación procede del metal.¹³⁴ Tanto Pd/C como Ni Raney (aleación Níquel-alúmina) resultaron efectivos cuando se combinaron con Nafion/SiO₂ como ácido mineral.¹³⁵ Sin embargo, este concepto se ha realizado solamente en reactor tipo batch. Además, la influencia del uso de altas concentraciones de fenol debería evaluarse para determinar el potencial del sistema.

El uso combinado del soporte con acidez moderada, Lewis y Brønsted, en sistemas catalíticos de Ni/SiO₂-Al₂O₃ fue estudiado por Shu y col. para la HDO de siringol.¹³⁶ Estos catalizadores exhibieron conversiones completas y selectividades del 97.8% hacia ciclohexano, siendo valores superiores que los catalizadores individuales

Ni/SiO₂ (33.1%) y Ni/Al₂O₃ (19.8%). La alta área superficial (445.9 m² g⁻¹), alta dispersión del Ni (33.6%) y la alta densidad de sitios ácidos contribuyeron en un desempeño sobresaliente en la HDO para los soportes SiO₂-Al₂O₃. Típicamente, al inicio de la reacción, las rutas preferenciales fueron la desmetoxilación y la deshidroxilación para producir benceno. Subsecuentemente, por medio de la hidrogenación del benceno se formó ciclohexano. No se observaron rutas secuenciales de hidrogenación-deshidratación-deshidrogenación. La proximidad de los sitios ácidos con la alta dispersión de los sitios metálicos del sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃ llevo a la promoción efectiva de la ruta de desoxigenación. Por medio de pruebas catalíticas del catalizador reciclado (3 evaluaciones), se puede sugerir que es posible modular la actividad y selectividad por medio de la variación de las relaciones molares SiO₂/Al₂O₃ sin comprometer la estabilidad del proceso de HDO .

En este escenario, propiedades electrónicas, ácido-base y texturales del soporte tienen el mayor impacto en el diseño global del catalizador. Se han propuesto diferentes mecanismos de reacción para estos sistemas, indicando que los catalizadores deben ser bifuncionales. Un catalizador bifuncional se define como un catalizador el cual es capaz de desempeñar dos funciones en un solo paso. Por un lado, la necesaria activación de los compuestos oxigenados, que probablemente se podría lograr mediante un catión expuesto, a menudo asociada con el soporte del catalizador. Esto se debe combinar con la facilidad para la donación de hidrógeno a los compuestos oxigenados, que podría tener lugar en los metales de transición, ya que tienen potencial suficiente para activar el H₂.^{124,137-139} De manera distintiva, ambas funciones pueden desarrollarse en el metal (fase activa) o por una función del metal y otra por el soporte. Comúnmente, los catalizadores bifuncionales contienen a los metales nobles y ácidos sólidos como Al₂O₃, zeolitas. SiO₂-Al₂O₃, etc.

1.9.3 Metales nobles

El mecanismo de HDO sobre catalizadores basados en metales nobles soportados aún no está claro. Generalmente, estos metales muestran un alto desempeño en la disociación del hidrogeno molecular para favorecer las rutas de hidrogenación, pero la adsorción de los compuestos oxigenados puede tener lugar en el metal¹⁴⁰⁻¹⁴² o en la interfase metal-soporte.^{140,143,144} Sin embargo, se ha demostrado que los metales nobles como Pt, Rh o Pd no favorecen las rupturas de los enlaces C-O, debido a que no presentan un fuerte enlace con el oxígeno en comparación con los metales no nobles como Ni, Fe, Cu. Por lo tanto, para llevar a cabo la desoxigenación de los compuestos derivados de la lignina, es necesario combinar los sitios de hidrogenación con los sitios que formen enlaces fuertes metal-oxígeno.

Los metales nobles incluyendo Ru, Rh, Pd y Pt son catalizadores prometedores para el mejoramiento del bio-aceite; estos activan el hidrógeno, no se desactivan por la presencia de agua y son ampliamente usados en los procesos comerciales. En condiciones típicas de mejoramiento, se han remarcado las diferencias en las propiedades químicas catalíticas de varios metales nobles.¹⁴⁵

Sun y col. estudiaron la actividad de la HDO en catalizadores Pd/C, Pt/C y Ru/C para la HDO de guayacol en fase vapor.¹⁴⁶ Concluyeron que estos catalizadores son poco activos para la HDO debido a la ruta principal de hidrogenación. A 250 °C, se promovió la ruptura del enlace C-O entre el anillo aromático y el grupo metoxi pero sin favorecer la ruptura del enlace más fuerte C-O del grupo hidroxilo del aromático, produciendo fenol como producto mayoritario. Chang y col.¹⁴⁷ demostraron que aún en condiciones de reacción más drásticas, 350 °C y 39.5 atm, los catalizadores basados en metales nobles mostraron una actividad pobre en la remoción completa del oxígeno. Otro grupo de investigadores, Wildschut y col.¹⁰⁵, también concluyeron que los sistemas Ru/C, Pd/C y Pt/C para la reacción de HDO de bio-aceite no son altamente activos ni selectivos en la desoxigenación. Gao y col. estudiaron también la HDO de guayacol en catalizadores basado en metales nobles, Pt/C, Pd/C, Rh/C y Ru/C; el catalizador Pt/C mostró la mayor actividad de desoxigenación y estabilidad a una temperatura óptima de 300 °C. Sin embargo, no se reportó la presencia de desoxigenación completa del guayacol en donde el producto mayoritario fue el fenol y la ciclopentanona. La causa de desactivación por la formación de coque se derivó de la deposición de productos poliaromáticos en la superficie del catalizador a partir de las reacciones de condensación en serie de los anillos aromáticos (bifenilos, naftalenos).

En este sentido, se han propuestos soportes con propiedades ácidas y básicas para mejorar los rendimientos en la desoxigenación de compuestos fenólicos. Primero, por medio de la hidrogenación, en el metal noble, los enlaces $C_{\text{aromático}}-O$ del compuesto fenólico se debilitan y después por medio de sitios ácidos tipo Brønsted se lleva a cabo la deshidratación para una directa ruptura del enlace $C_{\text{alifático}}-O$. Esta propiedad se lleva a cabo generalmente en soportes óxidos.

De manera similar, pueden ser utilizadas partículas bimetálicas para eliminar la necesidad de usar soportes ácidos, por medio de la adición de sitios oxofílicos que catalizan la deshidratación. Por ejemplo, el Fe puede ser usado para promover la desoxigenación en catalizadores de Pd tanto por deposición del Pd sobre el Fe_2O_3 como generando partículas PdFe soportadas sobre carbón.^{146,148} En otros sistemas, el uso de soportes ácidos como la alúmina aún es necesario para llevar a cabo las rutas de deshidratación. Do y col. aumentaron la actividad de hidrogenación de partículas

bimetálicas PtCo y PtNi para incrementar la ruta de desoxigenación a través de la ruta secuencial de hidrogenación-deshidratación.¹⁴⁹

En otro trabajo de Do y col.¹⁵⁰, se estudió la HDO del m-cresol sobre Pt/Al₂O₃ en fase vapor. Ellos encontraron que se requiere un mecanismo bifuncional, que involucró la ruta de hidrogenación para formar los alcoholes intermediarios con una consecutiva deshidratación por medio de la acidez de la alúmina. Se propuso que, primero, ocurre la saturación del anillo para producir el alcohol intermediario parcial o completamente hidrogenado. En la superficie de Pt/Al₂O₃ el alcohol parcialmente hidrogenado puede ser desoxigenado sobre los sitios ácidos del soporte para formar tolueno. Esta hipótesis se comprobó por medio de la reacción de alcohol intermediario completamente hidrogenado (3-metilciclohexanol) sobre el soporte Al₂O₃, donde éste compuesto es deshidratado para formar los isómeros de metilciclohexeno. La velocidad de reacción de desoxigenación del intermediario fue mayor que la velocidad de reacción del m-cresol. Este resultado sugirió que la hidrogenación del anillo ocurre en los sitios de Pt siendo ésta la etapa limitante en la HDO. Esta propuesta se utilizó para explicar por qué se obtiene una mayor selectividad del Pt/Al₂O₃ hacia tolueno que a metilciclohexano, debido a que se requiere menos etapas para deshidratar el alcohol insaturado que para producir los alcanos saturados. También se denotó que este mecanismo requiere una proximidad cercana entre los sitios de hidrogenación y desoxigenación para prevenir una hidrogenación completa del compuesto relativamente inestable. También, a pesar de que la alúmina facilita la deshidratación del alcohol saturado, no se observó reacción cuando se alimentaba m-cresol; al menos se requiere una hidrogenación parcial para llevar a cabo la ruptura del enlace C-O. Para incrementar la actividad de HDO,¹⁵¹ se agregaron Ni y Co para formar catalizadores bimetálicos. Estos metales han mostrado incrementar la actividad de hidrogenación de los compuestos instaurados. Al incrementar la actividad de hidrogenación por medio de catalizadores bimetálicos también se incrementó la actividad de HDO, y la distribución de productos se desplazó hacia una mayor producción de metilciclohexano relativa a la cantidad formada de tolueno. Esto sugirió ser resultado de generar especies aluminato por medio de una interacción entre el metal y el soporte.

149

El Pt-SiO₂ también ha sido estudiado para comparar la acidez fuerte de la alúmina con un catalizador de acidez débil.¹⁵⁰ Aunque ambos contienen sitios ácidos, la acidez Lewis y Brønsted es mayor en la alúmina que en la SiO₂.^{152,153} La baja acidez de Pt/SiO₂ resultó ser inefectiva en la deshidratación del 3-metilciclohexanol hacia el alcano. Un estudio cinético del Pt/SiO₂ también permitió concluir que la deshidratación es el paso limitante del alcohol insaturado.¹⁵⁴ El soporte SiO₂ por sí mismo no mostró actividad del 3-metilciclohexanol; en presencia de Pt, los sitios grupos débiles hidroxiles fueron capaces de deshidratar el alcohol parcialmente hidrogenado en las partículas de éste

mismo.¹⁵⁰ Un estudio con otros metales nobles fue realizado por Teles y col. en la desoxigenación de fenol. En los catalizadores Pt/SiO₂, Pd/SiO₂, y Rh/SiO₂, el fenol es principalmente tautomerizado seguido de la hidrogenación del aromático para producir ciclohexanona y ciclohexanol. En contraste, en el catalizador Ru/SiO₂, el oxígeno del fenol se eliminó por medio de la deshidroxilación directa seguida de la hidrogenólisis (hidrocarburos C₁-C₅ y metano); esto demuestra la dependencia en las rutas de reacción en función del tipo de metal. En la HDO de p-metilguayacol, Bouxin y col,¹⁵⁵ evaluaron catalizadores Rh/SiO₂ y Pt/SiO₂ a 300 °C. Investigaron la actividad, selectividad y desactivación de estos sistemas, en donde el catalizador Rh/SiO₂ mostró la mejor estabilidad en estado estacionario y con una actividad constante. No obstante, se observó una mayor cantidad de coque con el catalizador Rh/SiO₂ y ambos catalizadores mostraron evidencia de sinterizado. El catalizador con Pt mostró la mayor selectividad hacia 4-metilcatecol mientras que el catalizador con Rh fue más selectivo hacia la producción de cresoles. En todos los casos, no se observó una hidrodeseoxigenación completa del metilguayacol a metilciclohexano.

Otro estudio de los efectos del soporte en presencia de metales nobles también concluyó que la acidez del soporte facilita la HDO de los compuestos fenólicos. Se estudiaron los catalizadores Pt, Rh, Pd, y Ru soportados en Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, y carbón tratado en ácido nítrico (NAC) en el mejoramiento del guayacol en fase líquida en un reactor batch.¹⁵⁶ Los soportes mostraron tener un mayor efecto sobre la distribución de los productos que los metales nobles. El orden de acidez de los catalizadores en orden decreciente fue el siguiente: SiO₂-Al₂O₃ > Al₂O₃ > NAC. El catalizador con menor acidez, soportado en NAC, mostró tener los rendimientos más altos hacia 2-metoxiciclohexanol, resultado de la hidrogenación del anillo sin ninguna ruptura de los enlaces C-O y, por ende, una baja actividad en la HDO.¹⁵⁶ A lo largo de las diversas combinaciones de los metales y soportes, el catalizador Rh/SiO₂-Al₂O₃ mostró el rendimiento más alto hacia ciclohexano. Además, los resultados mostraron que la HDO del guayacol ocurrió por medio de la combinación de la hidrogenación del anillo aromático sobre el metal entre 58-108 °C, mientras que la desoxigenación de los oxigenados con los catalizadores metal/ácido ocurrió a partir de 250 °C. Por lo tanto, una vez más se propone que, para que la HDO se lleve a cabo, es necesario un catalizador bifuncional, planteando la necesidad de sitios ácidos para producir el compuesto desoxigenado en lugar de limitar la saturación del anillo oxigenado.

Además del mecanismo de hidrogenación-deshidratación en el proceso de HDO, se han observado rutas de desoxigenación directa sobre metales soportados. Esta ruta requiere una menor demanda de hidrógeno en el proceso de desoxigenación ya que no requiere etapas intermediarias de hidrogenación para remover el oxígeno del compuesto fenólico; en su lugar, el enlace C_{aromático}-O se remueve directamente. Un ejemplo de la

DDO es el uso de metales nobles soportados sobre óxidos reducibles, en donde el hidrógeno es usado para generar vacantes de oxígeno.¹⁵⁷ Éstas promueven la activación e hidrogenación del enlace C=O, produciendo compuestos aromáticos desoxigenados. La TiO₂ y ZrO₂ han sido ampliamente estudiados como soportes por la presencia de sitios oxofílicos. Los estudios han propuesto que la fuerte interacción entre los cationes de los soporte mixtos (Ti⁺⁴, Ti⁺³, Zr⁺⁴, Zr⁺³, formados durante el proceso de reducción) y el oxígeno del compuesto fenólico, promueven la ruptura del enlace C-O.

El catalizador Ru/TiO₂ ha mostrado catalizar la ruta de DDO del fenol hacia benceno por medio de un mecanismo bifuncional en la interfase entre el metal y el óxido.^{158,159} Aunque es difícil de lograr debido al fuerte enlace C_{aromático}-O, los sitios bifuncionales en la interfase metal-ácido mostraron tener menores barreras energéticas que la hidrogenación. En partículas grandes, donde el área interfacial es más pequeña, se encontró que se favorece la hidrogenación del anillo, tal y como era de esperarse conforme a estudios previos de metales nobles.¹⁵⁸ Este estudio mostró la importancia de un mejor entendimiento de la interfase metal-soporte, especialmente en óxidos metálicos reducibles como la TiO₂ la cual puede actuar tanto como ácido como base. Resultados similares se han observado para Pt/TiO₂. Mientras el catalizador Pt/C favoreció la hidrogenación del anillo, el catalizador Pt/TiO₂ catalizó la tautomerización y la DDO. Este efecto combinado fue particularmente importante a temperaturas altas de 350 °C.

Otro estudio referente a óxidos reducibles se ha reportado para el soporte óxido ZrO₂ en presencia de metales nobles. Además, la ZrO₂ ha mostrado ser estable en presencia de agua,¹⁶⁰ la cual es un subproducto de la HDO y que se ha demostrado a ser un compuesto que influye en los procesos de desactivación, como en la alúmina. Gutiérrez y col.⁹³ estudiaron el efecto de la temperatura, 100 °C y 300 °C, en catalizadores mono- y bi- metálicos soportados sobre ZrO₂ en la HDO de guayacol. Los jetcatalizadores Rh y RhPt mostraron la mayor conversión de guayacol y selectividad hacia desoxigenados. A 100 °C, estos catalizadores mostraron un preferencia hacia la ruta de hidrogenación en conjunto con rutas de transferencia del grupo metil. Únicamente cuando la temperatura se elevó a 300 °C, empezó a ocurrir la desoxigenación del guayacol, alcanzando relaciones O/C cercanas a las reportadas en la gasolina y diesel. También, Lin y col.¹⁶¹ estudiaron la HDO de guayacol en este tipo de catalizadores, y reportaron que el catalizador Rh/ZrO₂ fue el más efectivo en comparación con los otros metales nobles, produciendo mayoritariamente ciclohexano, a 400 °C. Ardiyanti y col,¹⁶² exploraron el efecto de los metales nobles Pd, Pt y Rh (mono y bimetálicos) soportados sobre ZrO₂ para la HDO de aceite de pirólisis. El catalizador Pd/ZrO₂ mostró la mejor actividad de HDO seguida del catalizador Rh/ZrO₂. El mejoramiento de bio-aceite con superiores propiedades como combustibles, se obtuvo por medio del catalizador Rh/ZrO₂. Además, este catalizador mostró ser más estable al presentar menor cantidad

de coque residual (13.4% en peso) en comparación con los demás catalizadores Pd/ZrO₂ (20.5%), Pt/ZrO₂ (23.3%). Los experimentos realizados sobre el catalizador Rh/ZrO₂, en varios tiempos de reacción, mostraron dos vías de reacción paralelas: una ruta no deseada de re-polimerización y una ruta de hidrogenación. En general, los catalizadores basados en Rh han mostrado mejor desempeño que otros catalizadores basados en metales nobles.

Con base en los estudios mencionados anteriormente, el uso de metales nobles soportados en óxidos metálicos es una alternativa prometedora para el mejoramiento de bio-aceites hacia combustibles de transporte. El soporte debe ser activo hacia la adsorción de los compuestos oxigenados y favorecer la ruta de desoxigenación. Sin embargo, una de las desventajas de usar soportes óxidos, como TiO₂, ZrO₂, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ radica en la limitante de poder cambiar sus propiedades texturales, así como poder modular sus propiedades ácidas-básicas para obtener productos específicos. Esto limita la eficiencia del proceso de HDO. Otra desventaja en la producción de combustibles de transporte, gasolina, diesel o combustible de aviación, es que el uso de óxidos metálicos no favorece la producción de alcanos ramificados que permitan alcanzar los requerimientos internacionales en la calidad del combustible. Por lo tanto, es necesario acoplar las reacciones de isomerización, condensación y craqueo con la desoxigenación. El arreglo favorable de las cadenas de carbono es importante para mejorar el número de octano y el punto de destilación de la gasolina, así como el número de cetano, viscosidad, punto de nube y el punto de fusión para el diesel.

1.9.4 Zeolitas

En estudios relativamente recientes se ha establecido que las zeolitas son una alternativa prometedora a los soportes óxidos para la reacción de hidrodeseoxigenación de fenólicos ya que poseen un sistema regular de poros y sitios ácidos fuertes. El término zeolita se utiliza para denotar aluminosilicatos cristalinos microporosos (poros de menos de 2 nm de diámetro) de origen natural o sintético. Estructuralmente, las zeolitas son complejas y pueden considerarse polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red tridimensional de tetraedros de SiO₄ y AlO₄ enlazados entre sí a través de los vértices de los oxígenos. Estas redes dan lugar a una serie de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Además, como consecuencia de la sustitución isomórfica de una proporción de iones Si⁴⁺ por iones Al³⁺, se introduce una cierta carga negativa en la estructura que se compensa con protones (ácidos de Brønsted) u otro tipo de cationes (ácidos de Lewis) que se sitúan en el interior de los poros.¹⁶³

Aunque la aplicación de las zeolitas está a veces limitada por sus pequeñas aperturas de poro, son los catalizadores más ampliamente aplicados en la industria,

especialmente en el área del refinamiento del petróleo y en los procesos petroquímicos. La importancia de las zeolitas en diferentes procesos catalíticos se atribuye a sus propiedades singulares en comparación con otros materiales. Estas propiedades son: (i) alta superficie específica y capacidad de adsorción. (ii) Posibilidad de controlar sus propiedades de adsorción ajustando la hidrofobia o la hidrofilia de los materiales. (iii) Posibilidad de incorporar en la estructura zeolítica diferentes especies metálicas. (iv) Los tamaños de los canales y las cavidades se encuentran en el intervalo de dimensiones de muchas moléculas de interés (5-12 Å). (v) La especificidad de la estructura porosa hace que estos materiales puedan reconocer moléculas. El mayor éxito de las zeolitas se debe especialmente a la última propiedad señalada: la selectividad de forma (selectividad hacia el reactivo, hacia el producto y en el estado de transición). La selectividad de forma se define como la facilidad que disponen las moléculas huésped para acceder a los sitios ácidos, descrita en un ajuste coherente entre la cavidad/canal y el reactivo/producto/estados de transición. Su capacidad de acomodar únicamente moléculas de una forma particular y tamaño dentro de los poros de su estructura, ha conducido a estudiar estos materiales para los procesos de mejoramiento del bio-aceite.

Existe una gran variedad de soportes con las propiedades ácidas deseadas para llevar a cabo las reacciones de desoxigenación, complicando así la selección del soporte más adecuado en términos de alcanzar una actividad, selectividad y estabilidad. Dentro del punto de vista del uso de refinerías de la petroquímica ya existentes, los catalizadores basados en zeolitas tienen una aplicación industrial, como las zeolitas Y (FAU), ZSM-5 (MFI), mordenita (MOR), β (BEA), MCM-22 (MWW), ZSM-5 (MFI), ZSM-22 (TON), y SAPO-34 (CHA). La razón más probable de su uso se debe por su única arquitectura porosa que puede brindar una combinación perfecta con los requerimientos de las reacciones específicas. En la **tabla 3** se muestran las propiedades de las zeolitas más comunes que se utilizan en la desoxigenación de compuestos derivados de la biomasa lignocelulósica:

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas más comunes en la desoxigenación, a partir de la Asociación Internacional de las Zeolitas,¹⁶⁴ (IZA) International Zeolite Association

Zeolita	Código IZA	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Dimensión del poro	Tamaño de anillo (Å)	Tamaño de poro (Å)	Espacio interno del poro (Å) ¹⁶⁵	Índice CI ¹⁶⁶⁻¹⁷¹
ZSM-23	MTT	160	1	10	4.5 x 5.2	6.19	10.6
MCM-22	MWW	30	2	10	4.0 x 5.5 4.1 x 5.1	9.69	1.8
SSZ-20	TON	90	1	10	4.6 x 5.7	5.71	6.9
ZSM-5	MFI	30	3	10	5.1 x 5.5 5.3 x 5.6	6.36	6.9
β	BEA	38	3	12	6.6 x 6.7 5.6 x 5.6	6.68	0.6-2.0
Y	FAU	5.2	3	12	7.4 x 7.4	11.24	0.4
Mordenita	MOR	30	2	12	6.5 x 7.0 2.6 x 5.7	6.64	0.5

Diversos estudios han demostrado que los sitios ácidos de las zeolitas HY, H β , y HZSM-5 son capaces de remover oxígeno de los compuestos fenólicos.¹⁷² Para esto se requieren altas temperaturas (mayores a 300 °C) en ausencia de hidrógeno. Este proceso de mejoramiento (upgrading) del bio-aceite por medio del craqueo con zeolitas, está interrelacionado con el craqueo catalítico, fluid catalytic cracking (FFC). En el craqueo catalítico, ocurren diversas reacciones como descarboxilación, descarbonilación, hidrodeshidrogenación, hidrocrqueo, polimerización e hidrogenación. La eliminación del oxígeno de los compuestos derivados de la celulosa y hemicelulosa procede mediante rutas de descarboxilación, descarbonilación y deshidratación. La eliminación del oxígeno de los compuestos derivados de la lignina, como fenol, anisol, y guayacol, se lleva a cabo por las rutas de desoxigenación directa mediante el mecanismo de deshidratación y desmetoxilación. La deshidratación produce agua como subproducto mientras que la desmetoxilación produce metanol. Otra característica importante del uso de zeolitas es la presencia de la ruta de transalquilación, la cual posibilita minimizar las pérdidas de carbono permitiendo mejorar la calidad de los combustibles, favoreciendo compuestos como tolueno y xilenos. Además, en condiciones óptimas de temperatura, los sitios ácidos permiten llevar reacciones de condensación lo que permite producir combustible de transporte en un rango de índice de cetano o de grado combustible de aviación.

En este contexto, el proceso de craqueo catalítico representa una ruta prometedora para co-alimentar compuestos derivados de la biomasa, siendo la FCC uno de los procesos más amplios y desarrollados de las refinerías. La FCC exhibe una gran flexibilidad para el procesamiento de una extensa variedad de hidrocarburos como materias primas. Previos estudios han investigado la influencia del co-procesamiento de aceites de pirólisis con alimentaciones típicas de la FCC.^{87,173,174} Estos estudios concluyeron que el co-procesamiento resulta en bajos rendimientos de gas seco y coque con respecto al procesamiento directo de los bio-aceites. El incremento en la formación de CO y CO₂ como productos gaseosos, así como la disminución del oxígeno en las fracciones líquidas, indican la presencia en cierto grado de desoxigenación de los derivados de la biomasa. Así mismo, se observó una menor producción de hidrógeno que indica una transferencia más eficiente de hidrógeno entre los hidrocarburos y los oxigenados en comparación a las reacciones que sólo involucran a los hidrocarburos.

Con respecto a la alta actividad que han mostrado las zeolitas para remover el oxígeno de los compuestos presentes en los bio-aceites hacia hidrocarburos^{75,79,175-182} se han realizados diversos estudios sobre la HDO. Adjate y Bakhshi⁷⁹ mostraron que zeolitas ácidas, HZSM-5 y HY, son eficientes en la desoxigenación del bio-aceite y moléculas modelos. Estos estudios mostraron que se obtienen altas conversiones para ácidos, ésteres, alcoholes y cetonas mientras que los éteres y fenoles mostraron tener

baja reactividad. Estos compuestos fenólicos provienen del fraccionamiento de la lignina, cresoles, guayacoles, vainillina y eugenol, los cuales contienen varias funcionalidades como grupos hidroxilo, metoxi y carbonilo. Estos han mostrado ser los compuestos más refractarios en el mejoramiento del bio-aceite, en comparación con otros compuestos oxigenados.^{75,79,176,178,179} Aunque es posible mejorar los rendimientos de productos desoxigenados, estos tienden a acelerar la desactivación a causa de una mayor formación de coque, así como por una fuerte adsorción sobre los sitios ácidos de las zeolitas.¹⁸³⁻¹⁸⁶

En varios estudios de reacciones de compuestos modelos sobre zeolitas, Graca y col.^{184,188,189} exploraron el efecto de los compuestos fenólicos en craqueo catalítico. En estos estudios, el fenol o guayacol fueron co-alimentados con n-heptano o metilciclohexano sobre zeolitas HY o HZSM-5, mostrándose una fuerte adsorción de las especies fenólicas a causa de una severa desactivación del catalizador por deposición de coque. Se observó también un ligero cambio en selectividades, principalmente por el incremento en la formación de coque por los fenoles en lugar de la interacción de los fenoles con los hidrocarburos de la alimentación. Un ligero mejoramiento en la producción de aromáticos en el rango de la gasolina resultó de la deshidratación y alquilación de fenol y guayacol. Se propuso que algunos hidrocarburos presentes en la mezcla pudieron haber llevado a cabo una transferencia de hidrógeno (catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis, CTH) a los compuestos fenólicos, lo cual podría haber favorecido la desoxigenación de estas moléculas.¹⁸⁸

Resasco y col.¹⁸⁵ estudiaron la conversión de m-cresol sobre HY y HZSM-5 en el rango de 400-600 °C. Es claro que, el m-cresol fue convertido en los sitios ácidos por medio de reacciones de isomerización, transalquilación, condensación, craqueo y transferencia de hidruro. La mayoría del m-cresol fue transformado a compuestos fenólicos condensados (Surface phenolic pool).

Con base en el análisis anterior, se puede notar que las zeolitas por si solas pueden convertir los compuestos fenólicos hacia hidrocarburos dentro del rango de gasolina, pero con alta selectividad en la formación de coque. Una alternativa para mitigar dicha formación es operar a temperatura bajas (<300 ~C), además de que se permite mejorar la eficiencia del proceso de HDO al extender la vida útil del catalizador. No obstante, termodinámicamente, este tipo de reacciones se desfavorecen y no es posible llevar la desoxigenación de los compuestos derivados de la lignina.

1.9.5 Metal/Zeolita

Cuando se usan temperaturas medias (150-250 °C), los sitios ácidos de las zeolitas (Brønsted y Lewis) no pueden promover el rompimiento de los enlaces $C_{\text{aromático}}-OCH_3$ vía desmetoxilación (anisol 418 kJ mol⁻¹, guayacol 423 kJ mol⁻¹) ni el rompimiento del enlace $C_{\text{aromático}}-OH$ por deshidroxilación (fenol 444 kJ mol⁻¹, guayacol 457 kJ mol⁻¹) de los compuestos derivados de la lignina. En su lugar, los sitios ácidos prefieren promover la incisión del enlace $C_{\text{aromático}}O-CH_3$ (anisol 273 kJ mol⁻¹, guayacol 243 kJ mol⁻¹) por la vía de desmetilación y la ruptura del enlace $C_{\text{aromático}}O-H$ por deshidrogenación (fenol 368 kJ/mol, guayacol 365 kJ/mol).¹⁹¹⁻¹⁹³ Estas dos últimas rutas de reacción tienen las desventajas de que no llevan a cabo ninguna remoción del oxígeno. Además, producen catecol y metilcatecoles que causan una desactivación progresiva del catalizador a causa de una fuerte adsorción sobre los sitios ácidos. También, estos productos tienden a ser mejores precursores de coque que los reactivos como fenol, guayacol y anisol. Un enfoque prometedor para incrementar la velocidad de desmetoxilación y deshidroxilación, en relación con las reacciones competitivas de desmetilación y deshidrogenación, es reducir las energías de disociación de enlace de los enlaces $C_{\text{aromático}}-OH$ y $C_{\text{aromático}}-OCH_3$ en los anillos aromáticos de los compuestos fenólicos y etéricos por medio de una primera etapa de hidrogenación. Este método produce compuestos cíclicos alifáticos con menores energías de disociación para remover el oxígeno de los enlaces $C_{\text{cíclico}}-OH$ (ciclohexanol 399 kJ mol⁻¹) y $C_{\text{cíclico}}-OCH_3$ (metoxiciclohexano, 376 kJ mol⁻¹).¹⁹³

En este sentido, catalizadores con metales nobles soportados sobre zeolitas han sido diseñados para reducir la desactivación de los catalizadores y aumentar la conversión y selectividad hacia productos desoxigenados a partir de compuestos aromáticos derivados de la lignina.

Metales nobles, como Pt, Pd, Ru, Rh, han sido ampliamente estudiados por sus excelentes propiedades catalíticas en la HDO de compuestos fenólicos. Generalmente, los catalizadores con base en metales nobles poseen mayor actividad de hidrogenación y estabilidad que los catalizadores con metales no nobles, aún a bajas concentraciones (1- 3 wt%). La tendencia de estos metales a saturar los hidrocarburos aromáticos podría producir compuestos que pueden ser empleados como combustibles de transporte, en el rango de la gasolina. Los metales nobles soportados sobre soportes ácidos son una alternativa efectiva de los catalizadores convencionales CoMo-Al₂O₃ en términos de una mayor actividad, selectividad y estabilidad a tiempo de largos de HDO. Específicamente, el tipo de metal define la selectividad hacia el hidrocarburo sobre los catalizadores de metales nobles soportados sobre zeolitas ácidas. La combinación de los sitios metálicos y ácidos en un solo material son nombrados catalizadores bifuncionales.

La densidad de sitios ácidos (No. Sitios ácidos/área superficial) determinada por la relación Si/Al define las rutas preferenciales en el mejoramiento de los compuestos fenólicos. Una alta densidad ácida promueve la reacción de desoxigenación; sin embargo, también acelera la velocidad de desactivación. La forma más efectiva de mantener la estabilidad del proceso es por medio de una relación óptima entre los sitios ácidos y los sitios metálicos.¹⁹⁴ Una baja relación ácido/metal promueve las rutas de hidrogenación con una mínima cantidad de oxígeno eliminado. Durante la HDO de guayacol, una alta relación ácido/metal produce rutas indeseadas como la desmetilación promoviendo compuestos, como el catecol, que son altos precursores de coque, así como productos poliaromáticos de alto peso molecular derivados de rutas de condensación como alcoholes de naftaleno, antraceno y pireno.¹⁹⁵ En el caso de los catalizadores bifuncionales metal noble/zeolita, el análisis profundo de la química de reacción permite seleccionar el tipo de metal a evaluar para favorecer la ruta de hidrogenación y el tipo de zeolita que promoverá la ruta de desoxigenación.

La elección del tipo de zeolita y el tipo de metal ha sido un gran tema de debate, ya sea por la escasez o abundancia de los metales de transición, así como la competencia de precios. La clave yace en la selección de las rutas de reacción para determinar la selectividad hacia hidrocarburos, como son la hidrogenación / deshidratación /hidrogenación, hidrogenación / reacciones ácidas catalizadas (alquilación, craqueo, transalquilación, e isomerización) / hidrogenación.

1.9.5.1 Metal/HY

Los grupos hidroxilo y metoxi son las principales funcionalidades presentes en el bio-aceite. Las dos principales aproximaciones para el refinamiento del bio-aceite son el hidrotreamiento y el mejoramiento con zeolitas, éste último siendo ampliamente estudiado. Los principales problemas en las refinerías para el mejoramiento de los líquidos derivados de la biomasa, es minimizar la pérdida de carbón y el consumo de hidrógeno. De cierta manera, es ventajoso el cambiar de materias primas combustibles a partir de las fuentes del petróleo a fuentes renovables, desde la perspectiva de seguridad energética y protección ambiental. Otra característica importante de la zeolita HY radica en que ésta es la zeolita más utilizada en los catalizadores para la FFC, los cuales son constituidos por una mezcla de zeolita HY, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 .¹⁸³ La zeolita HY ha mostrado tener fuerza de acidez moderada, con respecto a otras zeolitas como la HZSM-5 Y HMOR, siendo posible mitigar la formación de coque y disminuir efectos de desactivación de coque a temperaturas medias.

Además del efecto acidez y de la fase metálica, otro factor importante en la selección de la zeolita es la porosidad inherente a su estructura que influye

significativamente en la selectividad de forma y en la dispersión del metal, al mismo tiempo que incrementan la actividad catalítica y la selectividad hacia hidrocarburos. Durante el mejoramiento de los compuestos fenólicos, el sobresaliente desempeño catalítico en actividad y selectividad hacia hidrocarburos lo ha presentado la zeolita tipo Y (Faujasita, 12 MR con supercajas, 0.74 nm x 0.74 nm). Este tipo de zeolita, presenta la mayor apertura de poro y la cavidad más grande en comparación con otras zeolitas como β (BEA: 12 MR sin supercajas, 0.66 nm x 0.67 nm & 0.56 nm x 0.56 nm) y ZSM-5 (MFI: 10 MR, 0.51 nm x 0.55 nm & 0.53 nm x 0.56 nm), lo cual sugiere que cavidades y apertura de poro grandes proveen de espacio suficiente para que los reactivos accedan a los poros de la zeolitas y se acelere la difusión para reaccionar en la mayor cantidad de sitios activos, metal/ácido.

Meng y col.⁸ estudiaron la conversión de anisol hacia compuestos metilados de fenol sobre zeolita tipo HY con diferentes relaciones Si/Al de 5, 15, 25 y 35. Demostraron que la cantidad y relaciones de sitios ácidos Brønsted y Lewis, y las propiedades texturales son parámetros cruciales que afectan el desempeño catalítico. Los sitios ácidos Brønsted y Lewis catalizaron de manera simultánea las reacciones de transalquilación. Estos resultados fueron relevantes ya que sugieren que zeolitas ricas en silicio tienen aplicaciones potenciales en evitar pérdidas de carbono y en las transformaciones de la lignina.

Runnebaum y col.¹⁹⁶ reportaron que cuando se utiliza la zeolita HY como catalizador y compuestos derivados de la lignina como anisol, guayacol y eugenol, el rendimiento hacia hidrocarburos fue cero. Sin embargo, Hong y col.¹⁴⁸ reportaron que el ciclohexano fue el producto predominante con una selectividad mayor a 60%, aún a baja conversión de fenol. Cuando la HDO del fenol se llevó a cabo en reactor de lecho fijo con un catalizador Pt-HY, la selectividad hacia ciclohexano incrementó de forma lineal con el aumento de la conversión de fenol. Cuando la conversión de fenol fue baja (13 %), el ciclohexanol y ciclohexano fueron los principales productos mientras que cantidades pequeñas de ciclohexeno (4.5%) y benceno (1.5%) también fueron observadas. La conversión hacia ciclohexanol disminuyó de forma drástica con el aumento de la conversión de fenol, especialmente cuando la conversión fue alrededor del 25%. Por otro lado, la selectividad hacia ciclohexanona incrementó bruscamente con el aumento de la conversión y la disminución de la selectividad de ciclohexanol. Esta tendencia es consistente con el decremento de la eficiencia de hidrogenación. Con el transcurso de la reacción, la selectividad hacia ciclohexanona también disminuyó.

El catalizador Pt-HY se ha considerado como un material eficiente para la hidrodeshidrogenación y saturación del anillo aromático. Echeandia y col.¹⁹⁷ encontraron que la mezcla mecánica HY-Al₂O₃ (20% HY), como soporte de catalizador a base de Pd,

fue benéfico para las reacciones de HDO. Las reacciones de HDO de fenol mostraron rendimientos similares hacia productos libres de oxígeno entre el catalizador Pd/20%HY-Al₂O₃ y catalizador sulfurado NiMo/Al₂O₃ bajo condiciones similares de reacción en un reactor de flujo continuo. La actividad máxima que se obtuvo para el catalizador Pd/20% HY-Al se debió al fenómeno de spillover de hidrógeno y la alta dispersión del Pd sobre la zeolita. La actividad disminuyó dramáticamente al disminuir la cantidad de Al₂O₃ en la mezcla desde Pd/20%HY-Al hasta Pd/HY, mientras que la desactivación aumentó al aumentar la cantidad de HY. Esto demostró que la alta acidez de la zeolita HY conlleva a una rápida desactivación. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores con base en metal soportado sobre la zeolita HY, puede aplicarse para transformar bio-aceites en combustibles de transporte libre de oxígeno, siempre y cuando se establezca un balance adecuado entre los sitios ácidos y metálicos.

Shafaghat y col.¹⁹⁸ mostraron la influencia en la densidad y fuerza de los sitios ácidos en la transformación de fenol, cresol y guayacol sobre un mezcla mecánica de 10 % peso de Pd/C con zeolita HY. Las rutas principales para las zeolitas ácidas fueron las rutas de alquilación, desalquilación y deshidratación de alcoholes cíclicos. En la hidrogenación de fenol sobre 10%Pd/C-HY, los sitios ácidos Brønsted llevaron a cabo las reacciones de deshidratación de ciclohexanol para formar ciclohexano. Al agregarse un grupo metil (cresoles) o metoxi (guayacol) al fenol, las rutas de hidrogenación son completamente distintas. En esta investigación, se reportó que la posición del grupo metil afecta directamente la reacción de hidrogenación. En la conversión de o-cresol, se incrementó la selectividad hacia tolueno, mientras en el caso de hidrogenación de m-cresol las zeolitas favorecieron la desalquilación y producción de fenol y disminuyó de la velocidad de hidrogenación. En la conversión de guayacol, la presencia del grupo metoxi, favoreció la formación de fenol por medio de la ruta de desmetoxilación.

Lee y col.¹⁹⁹ evaluaron el efecto de variar la relación molar SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita HY en catalizadores Pt-HY para HDO de guayacol. El producto mayoritario fue ciclohexano en todas las reacciones de HDO de guayacol, en donde el rendimiento hacia ciclohexano aumentó al disminuir la relación molar Si/Al. Los resultados sugieren que es necesario optimizar la proporción de sitios metálicos en relación con los sitios ácidos Brønsted para alcanzar una producción máxima de ciclohexano y compuestos cíclicos alquilados con alto índice de octano. También, bajo las mismas condiciones de reacción, realizaron una comparación en la HDO de guayacol entre las zeolitas HY y HZSM-5. El catalizador Pt-HY mostró mayor conversión y selectividad hacia ciclohexano que el catalizador Pt-HZSM-5, indicando que moléculas grandes como el guayacol no son accesibles a los poros de la HZSM-5.

1.9.5.2 Metal/H β

El uso de zeolita β se ha explorado debido a la presencia de sitios ácidos que favorecen la reacción de transalquilación, minimizando las pérdidas de carbono durante el mejoramiento del bio-aceite.

Zhu y col.²⁰⁰ evaluaron el catalizador Pt/H β en la hidroximetilación de anisol. La HDO de anisol hacia benceno, tolueno y xileno únicamente se llevó a cabo en condiciones de 400 °C y presión atmosférica. Los sitios ácidos Brønsted de la zeolita H β fueron efectivos para catalizar las reacciones de transalquilación del grupo metil mientras que las partículas metálicas Pt promovieron la rutas de desmetilación, hidroximetilación e hidrogenación. La presencia de Pt incrementó la velocidad de ruptura del enlace O-CH₃, por lo que la tasa global de reacciones de transferencia de metilo catalizadas por el ácido de Brønsted se mejoró de forma sinérgica. Por ejemplo, después de la desmetilación y en ausencia de transalquilación, el anillo del fenol o de sustituidos de fenol fue parcialmente hidrogenado sobre el Pt hacia sustituidos de 2,4-Ciclohexadien-1-ol seguido de una deshidratación en los sitios ácidos adyacentes, reformando el doble enlace, y por lo tanto, recuperando la aromaticidad produciendo benceno. La presencia de rutas de transalquilación, previo a la ruta de desoxigenación, produjo sustituidos de benceno como tolueno y xilenos. Mientras tanto, la estabilidad del catalizador se mejoró combinando el metal y la zeolita ácida, y la formación de coque también se disminuyó moderadamente.

Este mismo grupo de investigadores,²⁰¹ a la mismas condiciones de reacción, evaluó la actividad de HDO del m-cresol en Pt/H β . A bajas conversiones, en los sitios ácidos Brønsted, la conversión de m-cresol mostró favorecer las rutas de isomerización mientras que en conversión de anisol la ruta preferencial fue la transalquilación. Esto demostró que la transalquilación a partir del grupo metoxi a otro anillo fenólico es más rápida que la transalquilación del grupo metil. La promoción de las rutas de transalquilación promovió la formación de compuestos como xilenoles y trimetilfenoles ocasionando que el grado de desoxigenación fuera menor en la conversión del anisol. Esto se debe a que las múltiples adiciones de grupos metilos puede ocasionar impedimentos estéricos y los compuestos multi-metilados no pueden adsorberse sobre los sitios activos. Este efecto también es magnificado cuando las reacciones toman lugar en espacios confinados, como son los microporos y cavidades de esta zeolita.

Foo y col,²⁰² estudiaron la formación y evolución de las especies superficiales durante la HDO de anisol, m-cresol y guayacol sobre catalizadores Pt/H β y H β a 400 °C y presión atmosférica. La quimisorción del anisol y el m-cresol formaron especies fenato y cresolato en los sitios ácidos Lewis, mientras que para el guayacol la quimisorción fue más fuerte en donde se formaron especies superficiales bidentadas. Debido a los

impedimentos estéricos ocasionados por la posición de los grupos funcionales de los reactivos, el grado de desoxigenación se vio fuertemente afectado. Como consecuencia, el mayor grado de desoxigenación se obtuvo en las reacciones de anisol seguido por el m-cresol y el guayacol. para el catalizador H β , no se mostraron productos de desoxigenación. Todas las reacciones presentaron una pronunciada desactivación por formación de coque de especies poliaromáticas y grafito. Otra contribución a la desactivación se presentó por la formación de especies monoméricas fuertemente adsorbidas lo cual restringió los procesos de transporte dentro de los poros de la zeolita.

El uso de temperatura superiores a los 300 °C en las reacciones de HDO de los compuestos fenólicos, está relacionado en la producción de compuestos aromáticos como benceno tolueno y xileno que son de alto valor agregado en la industria petroquímica. Sin embargo, la producción de combustibles de transporte debe estar orientada a la producción de compuestos en el rango de la gasolina, y esto se puede alcanzar a menores temperaturas de reacción. Lee y col.²⁰³ estudiaron la HDO de guayacol en diferentes catalizadores zeolíticos, Pt/HZSM-5, Pt/ β -Mesoporosa, Pt/H β , Pt/MMZ β , Pt/Al-MCM-48 y Pt/Si-MCM-48 a 250 °C. Dentro de los diferentes catalizadores, los catalizadores Pt/ β -Mesoporosa y Pt/H β mostraron los poros más grandes y sitios ácidos más fuertes, lo cual permitió alcanzar conversiones altas, mayores al 90%. Además, el catalizador Pt/H β mostró mayor formación a compuestos de isómeros y metilados de ciclohexano, como son ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano y 1,3-dimetilciclohexano. Por lo tanto, la fuerte acidez del catalizador Pt/H β promovió las rutas de transalquilación e isomerización dentro de los poros y cavidades de la zeolita. Este tipo de rutas permite obtener combustibles de transporte con mejor nivel de octano. A pesar de que la zeolita HZSM-5 contiene una mayor densidad de sitios ácidos y de mayor fuerza de acidez, este material mostró conversiones bajas (15 %) debido a que los poros (0.56 nm) son más pequeños que el diámetro molecular guayacol (0.66 nm).

Nie y col.²⁰⁴ realizaron un estudio comparativo entre catalizadores H β , Pt/SiO₂ y Pt/H β para la HDO de guayacol, a 350 °C y presión atmosférica. Los sitios ácidos de la zeolita H β catalizaron las reacciones de transalquilación y deshidroxilación, produciendo como productos mayoritarios fenol, cresoles y xilenoles. Los sitios metálicos de Pt/SiO₂ catalizaron las rutas de desmetilación resultando el catecol como producto mayoritario, el cual puede ser desoxigenado hacia fenol seguido de fenol a benceno, o descarboxilado hacia ciclopentanona y después a butano. La combinación entre los sitios metálicos y ácidos en el catalizador Pt-H β incrementó las reacciones de transalquilación y desmetilación, con un mejor desempeño hacia la ruta de desoxigenación directa produciendo aromáticos como principales productos con un rendimiento total > 85%. La

actividad y selectividad de este catalizador mostró ser mayor con respecto a H β y Pt/SiO₂ debido al incremento de la hidrogenación de los precursores de coque como el catecol.

En resumen, se deben considerar dos aspectos en la elección del soporte para la reacción de HDO sobre catalizadores metal/zeolita. Por un lado, el soporte no debe promover la formación de coque, lo que requiere una moderada fuerza de acidez y una baja densidad de sitios ácidos. No obstante, el soporte no debe comprometer la capacidad de activar los compuestos oxigenados. Por otro lado, la elección del tipo de metal es dependiente del tipo de compuesto fenólico y del producto deseado, así como de las condiciones de reacción en la HDO. Así mismo, la optimización de las propiedades metal/zeolita llevaría a desarrollar catalizadores efectivos para la hidrodeseoxigenación de bio-aceite con abundantes compuestos fenólicos.

1.10 Estabilidad catalítica

El principal problema en las reacciones de HDO es la desactivación. Esto puede ocurrir por envenenamiento de los centros activos por especies oxigenadas o agua, sinterización del metal y deposición de coque.⁹⁴ La extensión de estos fenómenos depende del catalizador, pero la deposición de coque parece ser un problema general y la vía principal de desactivación del catalizador.¹⁸⁹

El carbón se forma principalmente a través de la polimerización y reacciones de policondensación en la superficie catalítica, formando especies poliaromáticas. Esto tiene como consecuencia el bloqueo de los centros activos de los catalizadores.¹⁸⁹ Específicamente para el catalizador Co-MoS₂/Al₂O₃, se ha demostrado que el coque se acumula rápidamente debido a la fuerte adsorción de especies poliaromáticas. Estas especies llenan el volumen de poros del catalizador durante la puesta en marcha del sistema. En un estudio de Fonseca y col.¹⁹⁰ se puso de relieve que aproximadamente un tercio del volumen total de poros de un catalizador Co-MoS₂/Al₂O₃ queda ocupado por el coque durante la etapa de deposición inicial de carbono; a partir de ese momento, se alcanza el estado estacionario en el que se limita la deposición de carbono adicional.¹⁸⁹

La velocidad de reacción para formar coque está en gran medida controlada por la alimentación, aunado a que las condiciones del proceso también juegan un papel importante. Con respecto a la alimentación de hidrocarburos, los alquenos y aromáticos tienen una mayor afinidad para formar coque, debido a una interacción mucho más fuerte con la superficie catalítica que la que tienen los hidrocarburos saturados. Esta unión más fuerte a la superficie hace más probable que el hidrocarburo deposite coque. Para los hidrocarburos que contienen oxígeno se ha identificado que los compuestos con un átomo de carbono tienen mayor afinidad hacia la formación de coque por reacciones poliméricas en la superficie del catalizador.¹⁸⁹

En general, se observa un aumento del grado de formación de coque con el aumento de la acidez del catalizador influenciado por los sitios ácidos Lewis y Brønsted. La función principal de los sitios ácidos Lewis es la de unir las especies a la superficie del catalizador. Los sitios ácidos de Brønsted funcionan donando protones a los compuestos de relevancia, formando carbocationes que son los responsables de la coquización.¹⁸⁹ Esto constituye un problema ya que también se requieren sitios ácidos en el mecanismo de HDO.

Como se ha mencionado, la adición de metales nobles mitiga significativamente la desactivación por formación de coque en comparación con las reacciones de HDO de la zeolita. Sin embargo, para mejorar la estabilidad de los catalizadores metal/zeolita también deben considerarse los efectos de la porosidad de la zeolita. Diferentes zeolitas poseen diversas topologías en su estructura y porosidad, las cuales afectan directamente el tamaño de partícula y la dispersión del metal. Por un lado, sitios metálicos más accesibles y mayores capacidades de adsorción de los reactantes e intermediarios sobre sistemas de poro grandes, son principalmente los responsables en la hidrogenación de reactivos e intermediarios. Por otro lado, poros grandes atrapan más fácilmente moléculas de gran tamaño y forman depósitos de coque, lo cual produce largos compuestos fenólicos condensados causando que el poro se obstruya y se lleve a cabo una rápida desactivación.

Con base en esto, el mejoramiento de la estabilidad catalítica de catalizadores bifuncionales metal/zeolita involucra diversos efectos, como la porosidad y acidez de las zeolitas, la dispersión de los sitios metálicos, el balance entre los sitios metálicos y ácidos, así como la ingeniería de reactores.

1.11 Resumen

El mejoramiento del bio-aceite para producir combustibles de transporte y productos químicos requiere dos procesos: la eliminación de los átomos de oxígeno y el arreglo de los enlaces C-C. La remoción efectiva del oxígeno puede ser eficientemente promovida por la combinación entre los sitios metálicos y los sitios ácidos de la zeolitas, las cuales han sido ampliamente empleadas en los procesos industriales. Además, los sitios ácidos permitirán el arreglo de los enlaces C-C por la rutas de isomerización para mejorar la calidad de la gasolina y rutas de condensación para mejorar la calidad del diesel. El principal objetivo ha sido desarrollar el proceso en una sola etapa con ambas funciones. Para ello, los catalizadores bifuncionales metal/zeolita han sido diseñados en función del mejoramiento de los bio-aceite hacia combustibles de transporte. Las propiedades de los metales y el tipo de zeolita tienen un efecto global en la rutas de reacción durante el mejoramiento del bio-aceite. Aún más importante, la interacción entre

los sitios metálicos y los sitios ácidos, la cual es la clave en la selectividad hacia los productos deseados. Por lo tanto, debe darse un enfoque preciso en el diseño detallado de los sitios metálicos y los sitios ácidos. Además, en la aplicación teórica y práctica, existen diversos aspectos que afectan el proceso de mejoramiento que deben ser considerados.

En resumen, los estudios en el mejoramiento aún se encuentran en la etapa de desarrollo. Varios esfuerzos debieran enfocarse en una serie de factores antes de que el proceso de mejoramiento pudiera ser usado en aplicaciones industriales. Los retos incluyen lo siguiente:

Selección del metal y la zeolita

La selección del metal y la zeolita debe estar enfocado tanto en la conversión como en la distribución de los productos. En general, el incremento en la capacidad de hidrogenación y en la acidez, especialmente Brønsted, favorecerá el mejoramiento global del bio-aceite a temperaturas bajas. También, la selección del metal es la etapa determinante en la formación del producto final. Metales como Ru, Cu y Fe favorecen la formación de productos vía desoxigenación directa como benceno, tolueno y xileno. Metales como Rh, Pd y Pt favorecen las rutas de hidrogenación-deshidratación-hidrogenación y formación de los compuestos alifáticos libres de oxígeno. Así mismo, la selección de la zeolita tendrá un efecto en la distribución de producto por medio del arreglo del enlace C-C siendo las zeolitas Y y β las principales para la producción de gasolina de alto índice de octanaje. Además, este tipo de zeolitas permitirá llevar a cabo rutas de condensación para obtener combustible en el rango de diesel.

Red de reacción compleja

El mejoramiento del bio-aceite sobre catalizadores bifuncionales metal/zeolita sigue una red de reacción compleja, que consiste en la hidrogenación catalizada por el metal del anillo aromático, -COOH, -CHO, C=C, y la deshidratación, isomerización, craqueo, condensación catalizadas por el sitio ácido. Ambas reacciones se incluyen consecutivas y en paralelo. El mejoramiento de una simple función en catalizadores bifuncionales metal/zeolita podría simultáneamente llevar a un cambio en la selectividad hacia diferentes rutas de reacción, termodinámicamente y cinéticamente. Por ejemplo, el mejoramiento de la acidez podría favorecer las rutas de deshidratación, craqueo e isomerización. Por lo tanto, la red de reacción exhibe efectos de sinergia y su investigación se vuelve más compleja, requiriendo un diseño más metódico y cuidadoso de los experimentos.

Estabilidad

Durante el proceso de mejoramiento, la estabilidad de los catalizadores bifuncionales metal/zeolita es el principal factor en el proceso de HDO en relación con alta actividad de desoxigenación y resistencia hacia la deposición de carbón. El tipo y cantidad de metal, la dispersión y el estado químico del metal sobre las zeolitas, la cantidad, tipo y fuerza de sitios ácidos deben ser balanceadas óptimamente para alcanzar una alta y estable actividad. Por lo tanto, es recomendable una síntesis adecuada de los catalizadores bifuncionales metal/zeolita con sitios activos que sean accesibles para los reactivos durante el mejoramiento del bio-aceite.

Con todo lo expuesto con anterioridad, esta Tesis se centra en la síntesis de catalizadores basados en Rh soportado en zeolita HY y H β ricas en silicio ($\text{Si/Al} > 10$) con el fin de obtener sistemas catalíticos activos para la hidrodeseoxigenación de compuestos oxigenados provenientes de la lignina, como son fenol, anisol y guayacol.

Bibliografía

- [1] Y. Y. Tye, K. T. Lee, W. N. Wan Abdullah, C. P. Leh, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016, 60, 155–172.
- [2] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4044–4098.
- [3] R. Luque, L. Herrero-Davila, J. M. Campelo, J. H. Clark, J. M. Hidalgo, D. Luna, J. M. Marinas, A. Romero, *Energy Environ. Sci.* 2008, 1, 542–564.
- [4] P. Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.* 2012, 2, 1487–1499.
- [5] C. O. Tuck, E. Pérez, I. T. Horváth, R. A. Sheldon, M. Poliakoff, M., *Science* 2012, 337, 695–699.
- [6] R. D. Perlack, L. L. Wright, A. F. Turhollow, R. L. Graham, B. J. Stokes, D. C. Erbach, *Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply.* United States: N. p., 2005.
- [7] J. J. Conti, P. D. Holtberg, *Annual energy outlook 2013 with projections to 2040.* US Energy Information Administration, Washington, DC; 2013, p. 59.
- [8] Q. Meng, H. Fan, H. Liu, H. Zhou, Z. He, Z. Jiang, B. Han, *ChemCatChem* 2015, 7, 2831–2835.
- [9] M. Demirbas, M. Balat, *Energy Convers Manag* 2006, 47, 2371–81.
- [10] P. McKendry, *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 37–46.
- [11] A. Bhagavatula, N. Shah, R. Honaker, *Energy Fuels* 2016, 30, 10045–10054.
- [12] Comission, European. *Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions, Renewable Energy: a major player in the European energy market,* Bruselas : s.n., 2012.
- [13] M. Balat, *Energy Conversion and Management* 2011, 52, 858–875.
- [14] A. Roedel, *The International Journal of Life Cycle Assessment* 2010, 15, 567–578.
- [15] Yaman S. *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks.* *Energy Convers Manage* 2004, 45, 651–71.
- [16] E.C.N. Phyllis2. *ECN Phyllis classification,* (<https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis>). [accessed: May 2019]
- [17] C.S. K. Lin, L. A. Pfaltzgraff, L. Herrero-Davila, E. B. Mubofu, S. Abderrahim, J. H. Clark, A. A. Koutinas, N. Kopsahelis, K. Stamatelatos, F. Dickson, *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 426–464.
- [18] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.* 2010, 12, 1493–513.
- [19] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 2008, 49, 2106–2116.
- [20] C.M.M. Machado, *Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación en América Latina y Caribe: Organización Latinoamericana de Energía y el Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura* 2010.
- [21] J. Holmgren, R. Marinageli, P. Nair, D.C. Elliott, R. Bain, *Hydrocarbon Processing* 2008, 95–103.
- [22] R.H. Venderbosch, A.R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H.J. Heeres, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2010, 85, 674–686.
- [23] H. Wenzel, *Breaking the biomass bottleneck of the fossil free society.* Concito: Technical report 2010.
- [24] *Statistical Review of World Energy.* bp.com/statisticalreview. 2010.
- [25] M. F. Demirbas, *Applied Energy* 2011, 88, 17–28.
- [26] P. McKendry, *Bioresource Technology* 2002, 83, 37–46.
- [27] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14, 578–597.
- [28] A. T. W. M. Hendriks, G. Zeeman, *Bioresour. Technol.* 2007, 100, 10.
- [29] A. Effendi, H. Gerhauser, A. V. Bridgwater, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2008, 12, 2092.
- [30] B. Kamm, M. Kamm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004, 64, 137

- [31] A. Sakakibara, Y. Sano, in *Wood and Cellulose Chemistry* (Eds: D. N.-S. Hon, N. Shiraishi), 2nd ed., Marcel Dekker, New York 2001.
- [32] G. Natta, G. Rigamonti, *Chim. Ind.* 1947, 29, 239–244.
- [33] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* 1977, 11, 169–218.
- [34] S. K. Bhattacharyya, B. N. Avasthi, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1963, 2, 45–51.
- [35] J. M. Berak, R. Guczalski, J. Wojcik, *Acta Chim.* 1966, 50, 163–166.
- [36] H. Niiyama, S. Morii, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc.* 1972, 45, 655–659.
- [37] R. Ohnishi, T. Akimoto, K. Tanabe, *J. Chem. Soc.* 1985, 1613–1614.
- [38] S. Kvisle, A. Aguero, R. P. A. Sneed, *Appl. Catal.* 1988, 43, 117–131.
- [39] Y. Kitayama, M. Satoh, T. Kodama, *Catal. Lett.* 1996, 36, 95–97.
- [40] B. Kovarik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1960, 26, 1918–1924.
- [41] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, *Energy Conversion and Management* 2007, 48, 87–92.
- [42] R.H. Venderbosch, W. Prins, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2010, 4, 178–208.
- [43] T. Bridgwater, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2006, 86, 1755–1768.
- [44] P.C. Badger, P. Fransham. *Biomass & Bioenergy* 2006, 30, 321–325.
- [45] K. Raffelt, E. Henrich, A. Koegel, R. Stahl, J. Steinhardt, F. Weirich, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2006, 129, 153–164.
- [46] D. J. Gardner, T. P. Schultz, G. D. McGinnis, *J. Wood Chem. Technol.* 1985, 5, 85.
- [47] X. Yan, B. Wang, J. Zhang, *Bioresour. Technol.* 2015, 197, 120–127.
- [48] M. Trautmann, A. Löwe, Y. Traa, *Green Chem.* 2014, 16, 3710–3714.
- [49] J. Akhtar, N.A.S. Amin. *Renewable and Sustainable Energy* 2011, 15, 1615–1624.
- [50] S. S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf, *Energy* 2011, 36, 2328–2342.
- [51] K. Pang, Y. Hou, W. Wu, W. Guo, W. Peng, K. N. Marsh, *Green Chem.* 2012, 14, 2398–2401.
- [52] C. A. Vasco, R. Ma, M. Quintero, M. Guo, S. Geleynse, K. K. Ramasamy, M. Wolcott, X. Zhang, *Green Chem.* 2016, 18, 5133–5141.
- [53] G. Yao, G. Wu, W. Dai, N. Guan, L. Li, *Fuel* 2015, 150, 175–183.
- [54] C. U. Pittman, D. Mohan, A. Eseyin, Q. Li, L. Ingram, E. B. M. Hassan, B. Mitchell, G. Hua, P. H. Steele, *Energy Fuel* 2012, 26, 3816–3825.
- [55] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, A. B. De Haan, *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 7204–7210.
- [56] X. Guo, S. Wang, Z. Guo, Q. Liu, Z. Luo, K. Cen, *Appl. Energy* 2010, 87, 2892–2898.
- [57] A. Oasmaa, D.C. Elliot, J. Korhonen, *Energy & Fuels* 2010, 24, 6548–6554.
- [58] L. Qiang, L. Wen-Zhi, Z. Xi-Feng, *Energy Conversion and Management* 2009, 50, 1376–1383.
- [59] B. Zhang, Z. Zhong, P. Chen, R. Ruan, *Bioresour. Technol.* 2015, 197, 79–84..
- [60] Y. Zhu Y, M. J. Bidy, S. B. Jones, D. C. Elliott, A. J. Schmidt, *Appl. Energy* 2014, 129, 384–394.
- [61] Oİ Şenol, E. M. Ryymin, T. R. Viljava, A. O. I. Krause, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 277, 107–112.
- [62] C. Zhao, D. M. Camaioni, J. A. Lercher, *J. Catal.* 2012, 288,92–103.
- [63] D. Y. Hong, S. J. Miller, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *Chem. Commun.* 2010, 46, 1038–1040.
- [64] A. L. Jongorius, R. Jastrzebski, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* 2012, 285, 315–323.
- [65] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* 1995, 154, 288–298.
- [66] Z. Yang, A. Kumar, R.L. Huhnke, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015, 50, 859–870.
- [67] X. Li, R. Gunawan, Y. Wang, W. Chaiwat, X. Hu, M. Gholizadeh, D. Mourant, J. Bromly, C. Z. Li, *Fuel* 2014, 116, 642–649.
- [68] D. C. Elliott, *Energy Fuels* 2007, 21 (3), 1792–1815.
- [69] M. V. Olarte, A.H. Zacher, A.B. Padmaperuma, S.D. Burton, H.M. Job, T.L. Lemmon, M.S. Swita, L.J. Rotness, G.N. Neuenschwander, J.G. Frye, D.C. Elliott, *Top. Catal.* 2015, 59 (1), 55–64.

- [70] A. Sanna, T.P. Vispute, G.W. Huber, *Appl. Catal. B* 2015, 165, 446-456.
- [71] A. N. K. Lup, F. Abnisa, M. A. W. D. Wan, M. K. Aroua, *Appl. Catal. A* 2017, 541, 87-106
- [72] S. Wang, K. Wang, Q. Liu, Y. Gu, Z. Luo, K. Cen, T. Fransson, *Biotechnol. Adv.* 2009, 27, 562-567.
- [73] J. Caballero, R. Font, A. Marcilla, *J. Anal. and Appl. Pyrolysis* 1996, 36, 159-178.
- [74] S. Czernik, A.V. Bridgwater, *Energy Fuels* 2004, 18, 590-598.
- [75] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, *Biomass Bioenergy* 1995, 8, 131-149.
- [76] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., P.H. Steele, *Energy Fuels* 2006, 20, 848-889.
- [77] E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 2000, 199, 147-190.
- [78] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldta, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 407, 1-19.
- [79] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, *Fuel Processing Technology* 1995, 45, 161-183.
- [80] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2009, 48, 10324-10334.
- [81] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, 1989.
- [82] F.E. Massoth, P. Politzer, M.C. Concha, J.S. Murray, J. Jakowski, J. Simons, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 14283-14291.
- [83] Y. Yunquan, L. He'an, T. Gangsheng, K.J. Smith, T.C. Thian, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16, 733-739.
- [84] A.V. Bridgwater, *Catalysis Today* 1996, 29, 285-295.
- [85] A.V. Bridgwater, *Applied Catalysis A: General* 1994, 116, 5-47.
- [86] J. Wildschut, Thesis: Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment. Rijksuniversiteit Groningen : s.n., 2009.
- [87] F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn, *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 96, 57-68.
- [88] D.C. Elliott, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander, L.J. Rotness, A.H. Zacher, *Energy* 2009, 28, 441-449.
- [89] A. Daudin, L. Bournay, T. Chapus. Method for converting effluents of renewable origin into fuel of excellent quality by using a molybdenum- based catalyst. US8546626B2
- [90] M.J. McCall, T.A. Brandvold. Fuel and fuel blending components from biomass derived pyrolysis oil. US20090253948A1
- [91] K.C. Kwon, H. Mayfield, T. Marolla, B. Nichols, M. Mashburn, *Renewable Energy* 2011, 36, 907-915.
- [92] J. Gagnon, S. Kaliaguine, *Industrial Engineering Chemistry Research* 1988, 27, 1783-1788.
- [93] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, *Catalysis Today* 2009, 147, 239- 246.
- [94] A. Corma, G.W.Huber, *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46, 7184-7201.
- [95] P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, *Catalysis Today* 1996, 29, 297-301.
- [96] H. Wang, J. Male, Y. Wang, *ACS Catal.* 2013, 3, 1047– 1070.
- [97] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, T. Hu, W. Liu, *React. Kinet., Mech. Catal.* 2010, 102, 207–217.
- [98] H.D. Hahn, G. Dämbkes, N. Rupprich, *Butanols*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [99] J.T. Kozlowski, R.J. Davis, *ACS Catal.* 2013, 3, 1588–1600.
- [100] M. V. Bykova, O. A. Bulavchenko, D. Y. Ermakov, M. Y. Lebedev, V. A. Yakovlev, V. N. Parmon, *Catal. Ind.* 2011, 3, 15–22.
- [101] M. V. Bykova, D. Y. Ermakov, V. V. Kaichev, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Y. Lebedev, V. A. Yakovlev, *Appl. Catal. B* 2012, 113–114, 296–307.
- [102] D. Forchheim, U. Hornung, P. Kempe, A. Kruse, D. Steinbach, *Int. J. Chem. Eng.* 2012, 1–8.
- [103] M. Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto, *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 1194–1204.

- [104] S. Mukundan, M. Konarova, L. Atanda, Q. Ma, J. Beltramini, *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5, 4422–4432.
- [105] J. Wildschut, M. Iqbal, F. H. Mahfud, I. M. Cabrera, R. H. Venderbosch, H. J. Heeres, *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 962–970.
- [106] N. Joshi, A. Lawal, *Chem. Eng. Sci.* 2012, 74, 1–8.
- [107] M. Ferrari, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *J. Catal.* 2001, 198, 47–55.
- [108] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, *Bioresour. Technol.* 2012, 124, 470–477.
- [109] C. R. R, *Catal. Rew. Sci. Eng.* 1984, 26, 361–393
- [110] A.R. Ardiyanti, S.A. Khromova, R.H. Venderbosch, V.A. Yakovlev, I.V. Melián-Cabrera, H.J. Heeres, *Appl Catal A: Gen* 2012, 449, 121–30.
- [111] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, X. Chen, L. Wang, J. Xing, W. Li, C. Liang, *Catal. Today* 2014, 234, 125–132.
- [112] A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J. P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 15661–15670.
- [113] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-aceites upgrading, *Catalysis for Sustainable Energy* 2013, 28–52.
- [114] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *Catalysis Today* 2001, 65, 257–264.
- [115] G. de la Puente, A. Gil, J.J. Pis, P. Grange, *Langmuir* 1999, 15, 5800–5806.
- [116] S. Echeandia, P.L. Arias, V.L. Barrio, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 101, 1–12.
- [117] Y. Yang, A. Gilbert, C. Xu, *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360, 242–249.
- [118] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005, 242, 81–90.
- [119] A. Popov, E. Kondratieva, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, *Catalysis Today* 2011, 172, 132–135.
- [120] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 101, 246–255.
- [121] R.M. Navarro, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, Upgrading of bio-liquid on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. *Appl Catal, B* 2009, 92, 154–67.
- [122] X. Zhang, W. Tang, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, *Appl. Energy* 2018, 227, 73–79.
- [123] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, A. D. Jensen, *Catal. Today* 2016, 259, 277–284.
- [124] V.A. Yakovlev, S.A. Khromova, O.V. Sherstyuk, V.O. Dundich, D.Y. Ermakov, C.M. Novopashina, M.Y. Lebedev, O. Bulavchenko, V.N. Parmon, *Catalysis Today* 2009, 144, 362–366.
- [125] M.V. Bykova, O.A. Bulavchenko, D.Yu Ermanov, M.Yu Lebedev, V.A. Yakovlev, Y.N. Parmon, *Catalysis in Industry* 2011, 3, 1, 15–22.
- [126] S. Sitthitha, D.E. Resasco, *Catalysis Letters* 2011, 141, 784–791.
- [127] H. Takahashi, Y. Sunagawa, S. Myagmarjav, K. Yamamoto, N. Sato, A. Muramatsu, *Materials Transactions* 2003, 44, 2414–2416.
- [128] Q. Li, G. Zhang, S. Peng, *Chinese Journal of Catalysis* 2001, 22, 7–10.
- [129] C.F. Linares, M. Fernández, *Catalysis Letters* 2008, 126, 341–345.
- [130] Y. Qian, S. Liang, T. Wang, Z. Wang, W. Xie, X. Xu, *Catalysis Communications* 2011, 12, 851–853.
- [131] W.Y. Wang, Y.Q. Yang, J.G. Bao, C. Zhuo, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2009, 37, 701–706.
- [132] V.M.L. Whiffen, K.J. Smith, *Energy Fuels* 2010, 24, 4728–4737.
- [133] C. Zhao, J. He, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis* 2011, 280, 8–16.
- [134] C. Zhao, Y. Kuo, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, *Angewandte Chemie International Edition* 2009, 48, 3987–3990.
- [135] C. Zhao, Y. Kuo, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, *Chemical Communications* 2010, 46, 412–414.
- [136] R. Shu, Y. Xu, L. Ma, Q. Zhang, P. Chen, T. Wang, *Catal. Commu.* 2017, 91, 1–5.
- [137] M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, *Applied Catalysis A: General* 2001, 217, 253–262.

- [138] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, *Applied Catalysis A: General* 1999, 188, 3-35.
- [139] M.A. Vannice, B. Sen, *Journal of Catalysis* 1989, 115, 65-78.
- [140] T. Mallat, A. Baiker, *Applied Catalysis A: General* 2000, 200, 3-22.
- [141] A. Vargas, T. Bürgi, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 2004, 222, 439-449.
- [142] A. Vargas, S. Reimann, S. Diezi, T. Mallat, A. Baiker, *Journal of Molecular Catalysis* 2008, 282, 1-8.
- [143] S.D. Lin, D.K. Sanders, M.A. Vannice, *Applied Catalysis A: General* 1994, 113, 59-73.
- [144] M.A. Vannice, *Catalysis Today* 1992, 12, 255-267.
- [145] Y.-H.E. Sheu, R.G. Anthony, E.J. Soltes, *Fuel Process. Technol.* 1988, 19, 31-50.
- [146] J. Sun, A.M. Karim, H. Zhang, L. Kovarik, X.S. Li, A.J. Hensley, J.-S. McEwen, Y.J. Wang, *Catal.* 2013, 306, 47-57.
- [147] J. Chang, T. Danuthai, S. Dewiyanti, C. Wang, A. Borgna, *ChemCatChem* 2013, 5, 3041-3049.
- [148] Y. Hong, H. Zhang, J. Sun, K.M. Ayman, A.J. Hensley, M. Gu, M.H. Engelhard, J.S. McEwen, Y. Wang, *ACS Catal.* 2014, 4, 3335-3345.
- [149] P.T. Do, A.J. Foster, J. Chen, R.F. Lobo, *Green Chem.* 2012, 14, 1388-1397.
- [150] A.J. Foster, P.T.M. Do, R.F. Lobo, The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol. *Topics in Catalysis* 2012, 55, 3-4, 118-128.
- [151] S. Lu, W.W. Lonergan, J.P. Bosco, S. Wang, Y. Zhu, Y. Xie, J.G. J. Chen, *Catal.* 2008, 259, 260-268
- [152] K.W. Chapman, D.F. Sava, G.J. Halder, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18583-18585.
- [153] J. Medema, J. Van Bokhoven, A.J. Kuiper, *Catal.* 1972, 25, 238-244.
- [154] L. Nie, D.E. Resasco, *J. Catal.* 2014, 317, 22-29.
- [155] F.P. Bouxin, X. Zhang, I.N. Kings, A.F. Lee, M.J.H. Simmons, K. Wilson, S.D. Jackson, *Appl.Catal., A* 2017, 539, 29-37
- [156] C.R. Lee, J.S. Yoon, Y.W. Suh, J.W. Choi, J.M. Ha, D.J. Suh, Y.K. Park, *Catal. Commun.* 2012, 17, 54-58.
- [157] M. De Lange, J. Van Ommen, L. Lefferts, *Appl. Catal. A* 2001, 220, 41-49.
- [158] R.C. Nelson, B. Baek, P. Ruiz, B. Goundie, A. Brooks, M.C. Wheeler, B.G. Frederick, L.C. Grabow, R.N. Austin, *ACS Catal.* 2015, 5, 6509-6523.
- [159] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, R.N. Austin, B.G. Frederick, *Appl. Catal., A* 2014, 477,64-74.
- [160] R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, W.G. Kim, J.C. Crittenden, C. Sievers, *ACS Catal.* 2011, 1, 552-561.
- [161] Y.C. Lin, L. Li, H.P. Wan, H.T. Lee, C.F. Liu, *Energy Fuels*, 2011, 25, 3, 890-896.
- [162] A.R. Ardiyanti, A. Gutierrez, M.L. Honkela, A.O.I. Krause, H.J. Heeres, *Applied Catalysis A: General* 2011, 407, 1-2, 56-66.
- [163] A. Corma, *Journal of Catalysis* 2003, 216, 298-312.
- [164] <http://www.iza-online.org>.
- [165] M.M.J. Treacy, M.D. Foster, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 118, 106.
- [166] Z.R. Zhu, Q.L. Chen, Z.K. Xie, W.M. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006, 88, 16.
- [167] M.D. Macedonia, E.J. Maginn, *Aiche J.* 2000, 46, 2504.
- [168] S.I. Zones, T.V. Harris, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, 35-6, 31.
- [169] N.Y. Chen, W.E. Garwood, *J. Catal.* 1978, 52, 453.
- [170] S.I. Zones, C.Y. Chen, A. Corma, M.T. Cheng, C.L. Kibby, I.Y. Chan, A.W. Burton, *J. Catal.* 2007, 250, 41.
- [171] Y.F. Chu, *US Patent*, 4 927 525, 1990.
- [172] X. Guo, Y. Zheng, B. Zhang, J. Chen, *Biomass Bioenergy* 2009, 33, 10, 1469-1473
- [173] G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Appl. Catal. B: Environ.* 2010, 96, 476.

- [174] F.M. Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, C. Geantet, G. Toussaint, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, K.J.A. Hogendoorn, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 985.
- [175] R.K. Sharma, N.N. Bakhshi, *Energy Fuels* 1993, 7, 306.
- [176] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, *Fuel Process. Technol.* 1995, 45, 185.
- [177] M.C. Samolada, A. Papafotica, I.A. Vasalos, *Energy Fuels* 2000, 14, 1161.
- [178] A.G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 2610.
- [179] A.G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 2619.
- [180] A.G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2005, 80, 1244.
- [181] A. Aho, N. Kumar, K. Eranen, T. Salmi, M. Hupa, D. Murzin, *Fuel* 2008, 87, 2493.
- [182] N.Y. Chen, J.T.F. Degnan, L.R. Koenig, *Chem. Tech.* 1986, 16, 506.
- [183] I. Graca, J.D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, F.R. Ribeiro, *Appl. Catal., A: Gen.* 2009, 353, 123.
- [184] I. Graca, J.D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, F.R. Ribeiro, *Energy Fuel* 2009, 23, 4224.
- [185] A.T. To, D.E. Resasco, *Appl. Catal., A: Gen.* 2014, 487, 62.
- [186] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A.T. To, T. Sooknoi, D.E. Resasco, *J. Catal.* 2012, 290, 90.
- [187] I. Graca, A. Fernandes, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, S. Laforge, P. Magnoux, F. Ramoa Ribeiro, *Appl. Catal., A: Gen.* 2010, 385, 178.
- [188] I. Graca, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, F. Ramoa Ribeiro, H.S. Cerqueira, M.B.B. de Almeida, *Appl. Catal. B: Environ.* 2011, 101, 613.
- [189] E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catalysis Today* 1999, 52, 381-495.
- [190] A. Fonseca, P. Zeuthen, J. Nagy, *Fuel* 1996, 75, 1413-1423.
- [191] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2660–2669.
- [192] M. Pelucchi, C. Cavallotti, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, E. Ranzi, *React. Chem. Eng* 2019, 4, 490-506
- [193] Y.-R. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, CRC Press LLC 2003.
- [194] F. Anaya, L. Zhang, Q. Tan, D.E. Resasco, *Journal of Catalysis* 2015, 328, 173–185.
- [195] T. Prasomsri, R.E. Galiasso Tailleur, W.E. Alvarez, T. Sooknoi, D.E. Resasco, *Applied Catalysis A: General* 2010, 389, 1–2, 140–146.
- [196] R.C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, D.E. Block, B.C. Gates, *Energy Fuels* 2011, 25, 10, 4776–4785.
- [197] S. Echeandia, B. Pawelec, V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Fuel*, 2014, 117, 1061–1073.
- [198] H. Shafaghat, P. Sirous Rezaei, W.M.A.W. Daud, *RSC Advances* 2015, 5, 43, 33990–33998.
- [199] H. Lee, H. Kim, M.J. Yu, C.H. Ko, J.K. Jeon, J. Jae, Y.K. Park, *Scientific Reports*, 2016, 6, 1–8.
- [200] X. Zhu, L. Nie, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, *Energy Fuels* 2014, 28, 4104–4111.
- [201] X. Zhu, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, *Applied Catalysis A: General* 2010, 379, 1–2, 172–181.
- [202] G. S. Foo, A. K. Rogers, M. M. Yung, C. Sievers, *ACS Catal.* 2016, 6, 1292–1307.
- [203] E.H. Lee, R. Park, H. Kim, S. Park, S.C. Jung, J.K. Jeon, Y. K. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2016, 37, 18–21.
- [204] L. Nie, B. Peng, X. Zhu, *ChemCatChem*, 2018, 10, 5, 1064–1074.

Capítulo II

Hipótesis y Objetivos

La investigación desarrollada en el curso de la Tesis doctoral comprende el trabajo a lo largo de los últimos años en el Grupo de Catálisis Ambiental e Ingeniería de Reacción del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa dentro de un programa de trabajo relacionado con la producción de combustibles renovables y enfocado en la eliminación de oxígeno de compuestos oxigenados en presencia de catalizadores heterogéneos.

Hipótesis

La incorporación de Rodio por medio del intercambio iónico sobre zeolitas HY y HBeta ricas en silicio ($\text{Si/Al} > 10$) permitirá obtener catalizadores bifuncionales activos, estables y selectivos en la hidroxigenación de compuestos derivados de la lignina como fenol, anisol y guayacol. La presencia de sitios activos de acidez media y de carácter metálico, en este tipo de catalizadores de Rh soportado sobre zeolitas, permitirá llevar a cabo las rutas de hidrogenación-desoxigenación a temperaturas bajas de reacción, < 250 °C.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Investigar las propiedades bifuncionales de los catalizadores de Rh depositado (0.7-1.1 % en peso) por intercambio iónico en zeolitas ricas en silicio HY ($\text{Si/Al} = 15$) y H β ($\text{Si/Al} = 12.5$) en las reacciones de hidroxigenación de fenol, anisol y guayacol.

2.2 Objetivos particulares

- ★ *Elucidar el efecto de la incorporación del metal sobre las propiedades estructurales y ácidas de la zeolita.*
- ★ *Estudiar los efectos de la carga en % peso de Rh (0.7-1.1 %) en los catalizadores soportados sobre zeolitas HY y H β .*

- ★ *Estudiar los efectos de la temperatura de reacción, 150-250 °C, sobre la conversión, estabilidad y selectividad hacia compuestos desoxigenados alifáticos; metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano.*
- ★ *Investigar las diferencias entre las propiedades fisicoquímicas entre los catalizadores Rh-HY y Rh-H β sobre la actividad, estabilidad y selectividad en las reacciones de hidrodeoxigenación.*

Dado que el objetivo principal perseguido en esta Tesis fue la evaluación de la actividad, estabilidad y selectividad de los distintos sistemas catalíticos, no se realizó ningún estudio cinético de las reacciones de desoxigenación estudiadas.

Capítulo III

Materiales y Métodos

3. Materiales y Métodos

En este capítulo se describen los fundamentos y procedimientos experimentales de las técnicas de caracterización empleadas en la Tesis Doctoral. De igual modo, se detalla el equipo de reacción y la metodología utilizada para la síntesis de los catalizadores y las medidas de actividad catalítica y el análisis de los productos de reacción de hidrodeshidrogenación (HDO) de diferentes moléculas modelo.

3.1 Materiales

3.1.1 Gases

Los gases empleados tanto en los análisis fisicoquímicos como en las medidas de actividad catalítica fueron suministrados por la compañía Praxair. Todos los gases fueron adquiridos de ultra alta pureza, 99.999%. Los tipos, características y usos de dichos gases se encuentran resumidos en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Tipo de gas usado y su aplicación.

Gas	Usado en
H ₂	Cromatografía. Agente reductor, reactivo en medidas de actividad
5% H ₂ balance en Ar	TPR
Aire extra seco	Cromatografía, agente oxidante
He	TPR, TPD-NH ₃
N ₂	Cromatografía
10% NH ₃ balance en He	TPD/NH ₃
10% O ₂ balance en He	TPO

3.1.2 Líquidos

Para la preparación de catalizadores mediante intercambio iónico, de los soportes con la sal precursora de Rh, se utilizó agua desionizada con conductancia máxima de $2.0 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Para las medidas de actividad HDO, los disolventes utilizados fueron hexadecano (Sigma Aldrich, 99%) y dodecano (Sigma Aldrich, 99%), usados sin previa purificación. La calibración cromatográfica de los reactivos y productos de reacción de HDO se realizó con patrones de pureza superior al 98% obtenidos por Sigma-Aldrich. Como compuestos modelo se utilizaron: Anisol, Fenol y Guayacol. Como productos existe una gran variedad compuestos posibles, por mencionar algunos tenemos; Benceno, Ciclohexanol, Ciclohexano, Ciclohexeno, Tolueno, o-Xilenol, Naftaleno, Metilciclopentano, 3-metilciclohexano, veratrol, Cresol, biciclohexil, entre otros.

3.1.3 Soportes y sal precursora de Rh

Los soportes tipo zeolita HY (CBV720), NH₄-β (CP814C*), se obtuvieron de Zeolyst International, Inc. Las características que reporta el proveedor de cada zeolita se muestran en la **tabla 2**:

Tabla 2. Propiedades reportadas por Zeolyst de las zeolitas HY y NH₄-β.

Zeolita	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ relación molar	Catión	Na ₂ O % en peso	Área superficial (m ² /g)
Y	30	H ⁺	0.03	780
β	25	NH ₄ ⁺	0.05	680

La sal de Rh que se utilizó fue [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂.

3.2 Preparación de catalizadores

Los parámetros de preparación, como: a) procedimiento de intercambio iónico, b) contenido en % peso del metal, c) rampa de calentamiento y temperatura de calcinación, d) rampa de calentamiento y temperatura de activación, influyen en la estructura, morfología y estado químico de las especies activas formadas en los catalizadores soportados de hidrotratamiento. El conocimiento detallado de los efectos que estos parámetros tienen sobre la estructura del catalizador es importante para el establecimiento de las condiciones óptimas de preparación.

En la bibliografía hay revisiones en las que se describen con cierto detalle los métodos de preparación de los catalizadores de hidrotratamiento¹⁻³. Entre ellos, los métodos de impregnación e intercambio iónico para zeolitas⁴ son los más ampliamente utilizados en la preparación de los catalizadores de hidrotratamiento. El método de intercambio iónico, en el caso de las zeolitas, es el más empleado debido a que permite una mayor interacción más selectiva entre el complejo metálico y la superficie del soporte.

El intercambio iónico consiste básicamente en poner en contacto el soporte y la solución diluida de la sal de Rh, con una vigorosa agitación. Las principales variables que afectan al proceso de intercambio iónico son: (i) concentración del soluto, (ii) el pH de la solución de intercambio y (iii) la temperatura a la que se realiza el intercambio, que afecta a la solubilidad del precursor y la formación de ciertos complejos químicos del metal. Un control apropiado de las condiciones de operación durante el intercambio

iónico; lavado, secado, calcinación y activación (reducción) determina el perfil de composición en el catalizador final⁵.

3.2.1 Tratamiento de las zeolitas

Con el fin de obtener el soporte de zeolita en estado ácido, se realizó un tratamiento térmico en flujo de aire extra seco; en este proceso los iones amonio fueron convertidos hacia protones⁶⁻⁷, sitios ácidos Brønsted, $2\text{NH}_4^+ + 3/2\text{O}_2 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$. La temperatura de calcinación (T_{cal}) para cada tipo de zeolita se determinó por gravimetría. Estas temperaturas fueron 410 y 500 °C para las zeolitas HY y $\text{NH}_4\text{-}\beta$, respectivamente. En el proceso de calcinación se utilizó flujo de aire entre 100-120 ml/min, se calentó a 2 °C/min desde temperatura ambiente (T_{amb}) hasta 120 °C para eliminar la mayor cantidad de agua (T_{sec}), y se mantuvo la temperatura por 1 h. Posterior al secado, se continuó el calentamiento con una rampa de 3°C/min hasta la T_{cal} durante 0.1 g/h.

3.2.2 Rh soportado en zeolita

Subsecuente a la activación de la acidez en el soporte, el rodio se incorporó en la zeolita por vía el método de intercambio iónico en solución del precursor $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (Strem Chemical, Inc). Para minimizar los efectos de hidrólisis y maximizar la selectividad de adsorción, los intercambios iónicos se llevaron a cabo 3 g de zeolita/litro de solución⁸. Bajo estas condiciones, el complejo de Rh alcanzó un máximo de intercambio y además se minimizó la presencia de iones libres Cl^- . El equilibrio entre especies $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ y $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$ se desplaza hacia el complejo $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$.^{9,10}

A partir de la sal se prepararon soluciones a las concentraciones de Rh para obtener 1% y 2% en peso, respectivamente. En un volumen de 200 ml de agua desionizada se agregó la masa requerida de $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (20.7 o 41.5 mg) seguido de un calentamiento hasta 80 °C con agitación magnética por 12 h. Entonces, se añadió 0.6 g de zeolita ácida continuando la agitación de la suspensión por 3 días. El efecto del complejo de Rh antes y después del intercambio se monitoreó por medio de los cambios en el pH y potencial químico.

La suspensión fue filtrada y la solución residual se analizó por espectroscopia UV-Vis. El sólido fue lavado con agua desionizada a 80°C al doble del volumen de solución. Este lavado en exceso se consideró con el fin de eliminar los aniones Cl^- residuales en la superficie de la zeolita. Finalmente, el catalizador se secó a temperatura ambiente por 24 h en un desecador con sílica.

3.2.3 Calcinaciones

Las temperaturas de calcinación se determinaron por medio de los análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) y termogravimetría (TGA). Los catalizadores se secaron en flujo de aire mientras la temperatura se incrementaba a 2 °C/min hasta 120 °C por 1h. La descomposición de los ligandos amina se llevó a cabo en la misma corriente de aire, continuando con el calentamiento a 3 °C/min hasta 400 °C por 0.1 g/h. Posteriormente, se disminuyó la temperatura a 6 °C/min hasta temperatura ambiente. En esta etapa, las especies de Rh dentro de los poros o cavidades de la zeolita está directamente relacionado con el gas, la temperatura y la concentración de protones¹¹. Las especies están presentes como iones Rh⁺³, Rh⁺² o RhO⁺ (ion rodil), así como óxidos de RhO₂ (dióxido de rodio(IV)) y Rh₂O₃ (sesquióxido de rodio)¹².

3.2.3 Reducciones (activación)

Bajo condiciones idénticas de calcinación; velocidad de flujo de gas, rampa de calentamiento y tiempo del tratamiento térmico, los iones y óxidos de Rh se redujeron en una corriente de hidrógeno de 100 ml/min a 350 °C por 0.1 g/h. Después del procedimiento de activación, las especies más probables en el catalizador son partículas de Rh⁰, iones libres de Rh⁺ y Rh⁺³, además puede existir la formación de aductos entre el metal y protones de la zeolita [Rh_n-Hz]^{Z+}.^{13,14}

Las muestras se definieron como **mRh-HX-n**, en donde **m** indica la cantidad en % en peso, **X** se refiere al tipo de zeolita (Y o β) y **n** indica la etapa de síntesis. En las **Tabla 3 y 4** se presentan las asignaciones.

Tabla 3. Etapas de síntesis de la zeolita Y y de los catalizadores Rh-HY.

Muestra	Tratamiento	Temperatura (°C)	% en peso de Rh
HY	Zeolyst ©	-	-
HY-C	Calcinación	400	-
0.8Rh-HY-IE	Intercambio iónico y lavado	80	0.86
1.1Rh-HY-IE	Intercambio iónico y lavado	80	1.11
0.8Rh-HY-C300	Calcinación	300	0.86
0.8Rh-HY-C400	Calcinación	400	0.86
0.8Rh-HY-R	Calcinación y Reducción	400 y 350	0.86
1.1Rh-HY-R	Calcinación y Reducción	400 y 350	1.11

Tabla 4. Etapas de síntesis de la zeolita β y de los catalizadores Rh-H β .

Muestra	Tratamiento	Temperatura (°C)	% en peso de Rh
NH ₄ - β	Zeolyst ©	-	-
H β	Calcinación	400	-
0.7Rh-H β -IE	Intercambio iónico y lavado	80	0.71
0.9Rh-H β -IE	Intercambio iónico y lavado	80	0.94
0.7Rh-H β -C300	Calcinación	300	0.71
0.7Rh-H β -C400	Calcinación	400	0.71
0.7Rh-H β -R	Calcinación y Reducción	400 y 350	0.71
0.9Rh-H β -R	Calcinación y Reducción	400 y 350	0.94

3.3 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

3.3.1 Análisis elemental por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES)

La Espectroscopia de Emisión Atómica es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar la presencia y concentración de la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica.

El fundamento teórico de la técnica se basa en el análisis del espectro de emisión atómica. Un átomo en su estado fundamental se irradia con una onda electromagnética, absorbe energía y pasa a un estado excitado. Cuando el átomo regresa de forma espontánea al nivel fundamental emite una radiación con una energía característica, que es la diferencia entre la energía del estado excitado y la energía del estado fundamental. Puesto que cada elemento posee una configuración electrónica distinta y específica, la radiación absorbida por un átomo necesaria para alcanzar el estado excitado y la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental son propias de ese elemento, por lo que pueden ser empleadas para caracterizarlo de forma unívoca.¹⁵

La cantidad energética para la excitación atómica en este tipo de análisis se consigue mediante la formación de un plasma, que consiste en un gas parcialmente ionizado, microscópicamente neutro y que emite radiación. El argón es el gas que se emplea para formar el plasma, ya que por ser un gas monoatómico su espectro de emisión es muy simple. Además, no forma compuestos con otros elementos y posee un potencial de ionización lo suficientemente elevado (15.76 eV) como para impedir su ionización en condiciones normales de trabajo.

El sistema de análisis químico por ICP-AES consistió en:¹⁶ Un sistema de aporte físico de muestra (constituido por una bomba peristáltica, un nebulizador y una cámara de nebulización), un sistema generador de plasma (constituido por la antorcha, generador de radiofrecuencias y plasma), un sistema óptico de separación de longitudes de onda de la emisión policromática (monocromador) y un detector de estado sólido.

Para la determinación de las concentraciones de los analitos en las muestras, Al (308.215 nm, 309.271 nm, 396.152 nm), Si (212.412 nm, 251.612 nm) y Rh (233.477 nm, 343.489 nm, 369.236 nm), se utilizó un equipo Thermo Scientific IRIS. El instrumento está equipado con un nebulizador concéntrico de vidrio y una cámara de ciclón de spray. Los parámetros fueron: 1.15 KW, presión de gas acarreador: 32 psi, velocidad de flujo del gas acarreador: 0.7 L min⁻¹, velocidad de la bomba: 110 rpm, velocidad de flujo del gas auxiliar: 1 L min⁻¹, método de toma de muestra: bomba peristáltica y diámetro del tubo de inyección: 0.7 mm.

La presencia de cualquier elemento de interferencia se verificó con un programa de escaneo cualitativo que está incluido en el software del ICP-OES. La presencia fue monitoreada por la emisión de longitud de onda más intensa de cada elemento. Se consideraron elementos ausentes o por debajo de los límites de detección del instrumento, aquellos que no exhibieran todas las líneas características de emisión.

El análisis de las muestras por ICP-AES requiere que estas se encuentren en forma de disolución líquida por medio de una digestión ácida. En el método de digestión,^{17,18} se tomó una pequeña muestra (< 0.6 mg) y se pesó dentro de un recipiente de plástico y se agrega la solución ácida. La solución ácida para la digestión consistió en 4 ml de agua desionizada, 14 ml de agua regia y 12 ml de HF. En una campana de extracción de vapores, el recipiente semi cerrado se calentó hasta su punto de ebullición en una parrilla eléctrica y con agitación vigorosa por 4 h. Una vez finalizada la digestión, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se agregaron 5 g de ácido bórico para volver a calentar el sistema a su punto de ebullición por 3 h. Esta solución, ahora neutralizada, se transfirió a un matraz aforado de vidrio de 50 ml y se aforó al volumen con agua desionizada para realizar el análisis por ICP. Para mitigar los errores de experimentación se utilizaron digestiones sin muestra (blanco) como línea base. Los resultados se reportaron a través de un promedio de 5 réplicas individuales obtenidas secuencialmente.

3.3.2 Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric analysis, TGA)

Esta técnica determina los cambios de peso de las muestras, usualmente en forma porcentual en función de la temperatura.^{19,20} Esta medida es de gran utilidad para determinar la estabilidad térmica de los materiales empleados y el comportamiento de

los catalizadores recién sintetizados. Para ello se coloca la muestra en una microbalanza donde el platillo con la muestra está introducido en un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno.

La cantidad de agua, NH_3 y Cl presentes en la sal precursora usada en el método de intercambio iónico se determinó con un equipo termogravimétrico TA Instruments TGA Q500, midiendo los cambios de peso que sufren las muestras durante la oxidación a temperatura programada (TPO). Los experimentos se realizaron bajo un flujo de 50 ml/min de aire extra seco sobre una bandeja de platino con volumen 100 μl . Para estabilizar el sistema, la muestra (15-20 mg) se mantuvo a temperatura ambiente por 10 min, después se calentó a 120 °C a 5°C/min durante 15 min para remover el agua y los ligandos débilmente adsorbidos y finalmente se elevó la temperatura a 10°C/min hasta 700 °C durante 15 min para descomponer en su totalidad el precursor de Rh intercambiado. La cantidad de ligandos fuertemente enlazados al Rh presente en el catalizador se calculó por diferencia entre el peso inicial y final, siendo el peso inicial registrado después del pretratamiento a 120 °C durante 15 min en flujo de aire. La derivada del perfil de pérdida en peso nos permitió monitorear los principales cambios de desorción o descomposición del precursor de Rh.

3.3.3 Oxidación a Temperatura Programada (Temperature programmed oxidation - TPO)

La técnica de caracterización TPO es un proceso que calienta la muestra de un elemento o compuesto, en donde la excitación térmica establece el punto donde ocurre la oxidación. Esta técnica es de relativa importancia cuando se investigan las especies que se forman en los catalizadores previo a su activación con H_2 . Las mediciones requieren calentar la muestra, usualmente en un horno o microreactor, donde los incrementos de temperatura se especifican hasta alcanzar altos valores de temperatura, por ejemplo, calentamientos de 1-20 °C/min hasta 1000 °C. La TPO se usa para investigar la oxidación de compuestos orgánicos usados en catalizador de óxidos metálicos. Es posible observar numerosas reacciones catalíticas que proveen información relevante del proceso.

El análisis TPO se utilizó para monitorear la descomposición de los ligandos aminos en conjunto con la oxidación del metal presentes en los catalizadores frescos. La muestra se calentó con una mezcla de gases 10% O_2 balance en helio (%mol), suministrado con flujo constante de 50 mL/min. La cantidad de oxígeno consumido durante la reacción está relacionada con la cantidad de especies en la superficie. Para

la obtención de los perfiles de TPO, se llevó a cabo en un equipo de Altamira AMI-390 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) utilizando 0.2 g de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U, con flujo de una mezcla de 10%O₂/90% He de 50 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C /min, registrando los espectros de temperatura de 120-500°C. Durante el proceso de oxidación, los gases liberados por desorción como NH₃ y agua se adsorbieron por medio de una trampa de sílice.

3.3.4 Reducción a temperatura programada (Temperature- Programmed Reduction TPR)

Los estudios de reducción a temperatura programada permiten seguir de forma continua las reacciones consecutivas de reducción de especies con el incremento de temperatura. Esta técnica permite, por tanto, obtener información sobre la dispersión de las especies activas, así como de las interacciones metal-metal y metal-soporte,¹⁹ ya que todos estos efectos influyen en la reducibilidad de las especies. Adicionalmente, la técnica permite explorar la correlación existente entre la reducibilidad del precursor oxidado y la actividad de los catalizadores en estado reducido.²⁰

Para el estudio de reducción a temperatura programada se utilizó un equipo AMI-90 (Altamira, Inc.) con un detector de conductividad térmica (thermal conductivity detector, TCD). En los análisis se usó una mezcla reductora al 10% en volumen de hidrógeno en argón con un flujo total de 50 mL/min. La corriente de gas se divide en dos corrientes, de igual flujo, que al entrar al equipo se dirigen al detector (referencia) y la muestra. La muestra se colocó en un reactor tubular de cuarzo en forma de U en el interior del horno. La temperatura se controló con un programador lineal que recoge la señal de dos termopares tipo K situados en la pared del horno (testigo) y en el interior del reactor (set point). El flujo de la mezcla que sale del reactor pasa al detector (TCD), que trabaja con una corriente de 70 mA. La adquisición de datos se realizó con un ordenador acoplado al equipo que permite la adquisición de datos en continuo y su posterior procesamiento.

Las medidas se realizaron con 200 mg de catalizador situados en el reactor sobre un tapón de lana de cuarzo. Previo a la prueba de reducción, los catalizadores se secaron a 120 °C (2 h) y se calcinaron a 300 y 400 °C (2 h) en flujo de aire de 50 mL/min, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Después se enfrió en flujo de aire y se purgó el sistema con helio, previo a la reducción con la mezcla reductora. La velocidad de calentamiento para todos los experimentos de TPR fue de 10 °C/min hasta alcanzar los 600 °C durante 20 min, temperatura en la que se considera que las muestras aún son térmicamente estables y no hay procesos de reducción detectables. La corriente de

salida se pasa por una trampa de silica, a temperatura ambiente, a fin de adsorber el agua procedente de la reducción y no interfiera en la señal del TCD.

3.3.5 Desorción de NH₃ a temperatura programada (Temperature- Programmed Desorption of ammonia, TPD-NH₃)

Los estudios de acidez de las zeolitas ácidas y catalizadores frescos reducidos se llevaron a cabo mediante desorción de NH₃ a temperatura programada. Se eligió el NH₃ como molécula sonda porque hay estudios que confirman que esta molécula puede estabilizarse en sitios ácidos y penetrar en poros estrechos, debido a su basicidad fuerte y a su pequeño diámetro molecular pequeño.

Las medidas se llevaron a cabo en el equipo descrito para TPR. En el caso de la adsorción-desorción de NH₃ en las zeolitas, previamente (in-situ) se secaron a 120 °C por 1 h y luego se elevó la temperatura hasta la temperatura de calcinación que está determinada por el tipo de zeolita. La temperatura óptima se eligió en la cual se alcanzaría la mayor descomposición del ion amonio y de los compuestos residuales de la síntesis original. Para los catalizadores con el metal soportado, en una primera etapa, se llevó a cabo un pretratamiento para remover el agua adsorbida en la superficie de la muestra procedente del método de incorporación del metal (intercambio iónico), bajo un flujo de aire 120 °C durante 2 h. Después, se elevó la temperatura a 5°C/min hasta 410 °C por 2 h, al fin de obtener el estado oxidado del metal. Luego, se enfrió a temperatura ambiente y se purgo el sistema con una corriente de He por 10 min para posteriormente llevar a cabo la reducción de las muestras hasta 350 °C a 5 °C/min en un flujo de H₂ por 2 h. Al finalizar la reducción, la muestra se enfrió a 120 °C y se volvió a purgar con He para remover el hidrogeno residual. Una vez estabilizada la temperatura del reactor, la muestra se saturó con un flujo de una mezcla al 5% en volumen de NH₃ en helio durante 2 h, con un caudal total de 50 mL/min. Después se pasó un flujo de helio a 120 °C por 2 h para eliminar el NH₃ débilmente adsorbido, y finalmente se realizó la desorción del amoniaco calentando en flujo de He hasta la temperatura máxima desorción característica del tipo de zeolita, usando una rampa de 10 °C/min.

3.3.6 Difracción de rayos X (X-ray Diffraction, XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que nos permite la identificación de estructuras cristalinas presentes y la medida del tamaño de cristal de las fases soportadas.

Las estructuras cristalinas fueron refinadas usando el método Rietveld por medio de la aproximación de parámetros fundamentales durante el refinamiento²¹, como se implementó en el código Académico TOPAS, versión 6. Los cambios de los parámetros

de celda durante cada etapa de síntesis fueron calculados a partir del modelo que describe la forma de la simetría por medio del grupo espacial correspondiente. El refinamiento está restringido por un valor fijo que toma en cuenta la relación Si/Al.

Las muestras se caracterizaron por esta técnica mediante un Bruker D-8 Advance con geometría Bragg-Brentano que utiliza la radiación $\text{CuK}_{\alpha=1/2}$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) con un filtro de níquel. Las condiciones de trabajo fueron 40 kV, 35 mA y una velocidad de barrido de 0.020415 grados cada 0.05 s en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 4 y 80°. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas y un registro gráfico. El método escogido es el diagrama de polvo cristalino, para ello las muestras se molieron y depositaron sobre una placa de vidrio amorfo que no da interferencias en la línea base.

3.3.7 Adsorción- desorción de N_2

El área superficial y la distribución del tamaño de poros de las muestras se determinaron por medio de la técnica de adsorción de nitrógeno. Este estudio se ha realizado en las muestras preparadas después de calcinar o reducir en hidrógeno, con el fin de estudiar la variación de la textura con los tratamientos térmicos. La textura está definida por diferentes variables entre las que se destacan:²² (i) área superficial, que consiste en la superficie por unidad de masa del sólido; (ii) el volumen específico de poro, que es el volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido y (iii) el radio de la sección transversal de cada poro o cavidad. En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud se considera como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportaría igual que el poro real.

La descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la “distribución de tamaños de poro”, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio considerado. La IUPAC hace las siguientes distinciones de acuerdo con el tamaño de poro: (i) microporos, tamaño inferior a 2 nm; (ii) mesoporos, tamaño comprendido entre 2 y 50 nm, y (iii) macroporos, cuyo tamaño es superior a 50 nm.

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C). Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de sólido frente a la presión de nitrógeno en equilibrio, normalmente expresada como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del N_2 a -196 °C. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases ideales. Antes de la

determinación de una isoterma de adsorción, la muestra debe desgasificarse, eliminando todas las especies fisisorbidas sobre la superficie.

El análisis de la morfología de la isoterma da información acerca de la textura porosa. Los métodos tradicionales para calcular las propiedades texturales son el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para estimar el área superficial específica y el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) para determinar la distribución de poro. Sin embargo, métodos alternativos como DFT, α -plot, t-plot, entre otros, se han sugerido cuando se analizan materiales microporos. El área superficial total, el volumen de poro total y el radio de la sección transversal se determinaron por el método DFT, mientras que el volumen de los microporos, el área de microporo y área superficial externa se calcularon usando el método t-plot.²³⁻²⁵

Para la determinación de las isotermas de N₂ se utilizó un equipo QUANTACHROME AUTOSORB iQ conectado a un ordenador que controla, almacena y procesa los datos. Las muestras entre 0.05 y 0.1 g se desgasificaron previamente a 350 °C (5°C/min) a 5×10^{-3} mbar de presión para eliminar la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y la superficie externa (aproximadamente 12-14 h). La adsorción de N₂ se realizó desde presiones relativas bajas $P/P_0=7 \times 10^{-6}$ hasta la saturación $P/P_0=0.999$, seguido de la desorción de N₂ hasta completar la histéresis a $P/P_0=1 \times 10^{-4}$.

3.3.8 Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (Scanning Electron Microscope- Energy dispersive X-ray, SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza electrones para producir imágenes de mucha más alta resolución que la microscopía óptica. El detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado al microscopio permite identificar y cuantificar los compuestos presentes en la muestra. Esta técnica se utilizó para estudiar la morfología de los cristales y cuantificar de manera relativa las relaciones atómicas de los elementos presentes como Si/Al y Rh/Al.

La mayoría de los microscopios electrónicos de barrido solo requieren que estas sean conductoras y algunos ni siquiera lo necesitan. Las señales utilizadas comúnmente para la imagen de SEM son las de electrones secundarios y retrodispersados, que ofrecen el contraste topográfico y el contraste debido al número atómico (Z). El microscopio SEM posee un objetivo en la parte superior de la muestra y en él pueden encontrarse varios tipos de detectores (secundarios, retrodispersados, etc.). Tiene dos bobinas deflectoras del haz electrónico en las direcciones x e y, que determinan el barrido del área seleccionada por la muestra. El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de

barrido mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La potencia empleada varía entre 1 y 40 kV.²⁶ Las lentes se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Las grandes ventajas de este tipo de microscopio son el rango de ampliación y la profundidad del campo de la imagen.

Las microfotografías se obtuvieron con un microscopio Hitachi TM-3000 acoplado con un analizador EDS Bruker con un voltaje de 10 kV y una escala de trabajo de 10 micras. Previo al análisis, el portamuestra circular de aluminio se recubrió de cinta teflón para aislar la presencia del aluminio y cuantificar solo el aluminio presente en la zeolita. Luego, para fijar las muestras en polvo, se colocó una cinta adhesiva de carbono de doble cara sobre el recubrimiento de teflón. Es muy importante dispersar cuidadosamente la muestra en polvo para evitar la formación de agregados que dan lugar a la aparición de puntos muy brillantes en las imágenes que dificultan la obtención de microfotografías de calidad debido a procesos de carga. Las muestras una vez ingresadas al microscopio se trataron al vacío. Los resultados de EDS se promediaron en 10 diferentes áreas de la muestra, con un tiempo de adquisición de 5 min entre cada coordenada.

3.3.9 Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica muy útil para la investigación de la topografía de superficies, determinación directa de formas, distribución de tamaños y localización de componentes específicos, como es el caso de las partículas metálicas de catalizadores soportados. La técnica permite realizar dicha caracterización a una escala nanométrica mayor a que la técnica de difracción de rayos X (> 5 nm).

La técnica de microscopía electrónica de transmisión permite analizar la forma y tamaño de las fases activas de los sistemas catalíticos en la escala nanométrica. Esta técnica se fundamenta en la interacción con la materia de un haz de electrones (200-400 kV), acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y orientado por distintas lentes electromagnéticas. Estos electrones se producen por un filamento de W o LaB₆, y son acelerados al pasar a través de una gran diferencia de potencial.²⁷ En un microscopio electrónico de transmisión, la muestra se ilumina con un haz de electrones producidos por el cañón situado en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termo-iónico o de emisión de campo.

El haz de electrones lleva asociada una longitud de onda del orden de decimas de Å, que depende del voltaje de aceleración y que finalmente determinara la resolución

espacial alcanzable en las imágenes. Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones se modifica por las lentes condensadoras para mejorar su coherencia. Cuando este haz interactúa con la muestra de bajo espesor (0.1-0.5 mm), da lugar a haces difractados transmitidos y dispersados. La primera imagen intermedia se aumenta a continuación por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en una pantalla fluorescente.

Para las medidas de TEM se utilizó un microscopio JEM-ARM 200 CF (JOEL-USA) con un potencial de aceleración de 200 kV. Los catalizadores reducidos (ex-situ) se molieron en un mortero de ágata y se suspendieron en isopropanol. Se dispersaron por ultrasonido durante 10 minutos. Una gota de la suspensión se depositó sobre la rejilla de cobre que tiene depositada en su superficie una capa de carbón como soporte eléctricamente conductor. Las muestras se dejaron secar toda la noche a temperatura ambiente. Las rejillas se colocaron en el portamuestras del microscopio y se trataron al vacío para operar el equipo (3×10^{-5} Pa). Se tomaron al menos 10-20 imágenes representativas de cada catalizador, a diferentes magnificaciones. El microscopio dispone de un espectrómetro de energía dispersiva que permitió verificar la presencia de los principales elementos de los catalizadores como Al, Si y Rh.

3.3.10 Resonancia Magnética Nuclear con giro en el ángulo mágico de ^{27}Al (Magic-Angle-Spinning - Nuclear magnetic resonance, MAS-RMN):

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medición de la absorción de radiación electromagnética, por parte de los núcleos atómicos, en la región de radio-frecuencia de 4 a 900 MHz. Esta técnica de caracterización estudia la interacción de momento magnético de los átomos (con número cuántico de espín distinto de cero) cuando son expuestos a un campo magnético intenso.

La intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de RMN de los núcleos absorbentes está estrechamente relacionada con la estructura molecular del compuesto en estudio. Cada núcleo se ve afectado por el campo magnético aplicado, y también por el campo de la creación por los núcleos de los alrededores. En diferentes ambientes químicos, el mismo tipo de núcleo sufre un ligero apantallamiento respecto al campo magnético aplicado que depende de la distribución electrónica que lo rodea. Para un campo externo constante existen diferentes factores de apantallamiento que provocan en el núcleo frecuencias de resonancia ligeramente distintas. Estas frecuencias de resonancia son las que se denominan desplazamientos químicos (δ) y se miden en Hz o ppm.

Mientras que en una muestra líquida las interacciones se promedian debido al continuo y rápido movimiento de las moléculas; en estado sólido, la movilidad está mucho

más restringida. Esto se traduce en que los espectros de RMN de líquidos están generalmente constituidos por señales nítidas mientras para el caso de muestras sólidas se observan señales anchas. La resolución de los espectros de RMN de sólido se aumenta significativamente utilizando la espectroscopía MAS-NMR, que consiste en hacer rotar a la muestra sólida a una frecuencia mayor que 2 kHz en un soporte especial mientras se mantiene en un ángulo de 54.7356° respecto del campo magnético aplicado. Con ello se consigue promediar el ensanchamiento producido por las interacciones anisotrópicas del desplazamiento químico y del acoplamiento dipolar, características de muestras sólidas.

Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al se llevaron a cabo con el fin de determinar el tipo de coordinación de los aluminios presentes en la estructura de la zeolita. El aluminio puede encontrarse dentro de la misma estructura (framework aluminium, FAL), así como fuera de ella (extraframework aluminium, EFAL). Los espectros se registraron usando un programa de pulso simple de una duración de 2 μs y un tiempo de espera entre pulsos de 1 s, con una frecuencia de observación del ^{27}Al de 104.261 MHz.

Los experimentos de ^{27}Al RMN-MAS se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Dvance II 300 MHz. Las muestras se compactaron en rotores cilíndricos de óxido de zirconio de 4 mm de diámetro, material que no interfiere en los núcleos de ^{27}Al . Los rotores se giraron bajo el ángulo mágico a una frecuencia de 6-7 kHz. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia externa que permitieron generar señales en el espectro de NMR, que emergen separadas un cierto número de hertzios o de ppm de la frecuencia de resonancia de las líneas obtenidas en las muestras bajo estudio.

3.3.11 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de análisis químico que se emplea para determinar la composición superficial de la muestra, el estado de oxidación de los átomos y su entorno químico en la muestra. Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico, que consiste en la emisión de los electrones de los niveles internos de los átomos de la muestra cuando se irradia con fotones de rayos X. Un detector hemisférico detecta los electrones emitidos y registra su energía para obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con su energía de ligadura (*binding energy*, BE), que es característica de los elementos presentes en la muestra y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos.²⁸

La radiación excitante puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. Solamente los electrones que poseen recorridos libres entre 0.5 y 4 nm llegan al detector, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de solo unas pocas capas atómicas próximas a la superficie de la muestra. Como consecuencia de la emisión de fotoelectrones, la muestra se va cargando positivamente durante la medida. En muestras conductoras el efecto se minimiza a través de la conexión a tierra del portamuestras, pero en muestras aislantes el efecto se maximiza, al no poder recuperar la neutralidad a través de la conexión a tierra. El resultado es que los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra, los picos del espectro se desplazan hacia una energía de enlace mayor y su energía cinética se reduce en un valor C denominado efecto de carga. Usualmente para subsanar este problema, se requiere la utilización de algún patrón interno para calibrar la energía de ligadura (Binding Energy), en nuestro caso se utilizaron los picos correspondientes al Si 2p (BE = 103.4 eV) o el C1s (BE = 285.0 eV).

La energía de ligadura del electrón emitido de un orbital concreto depende principalmente del número atómico y del estado de oxidación y del entorno químico del elemento, es decir, de un modo general, depende de la densidad electrónica del elemento en un compuesto determinado.

El equipo que se empleó es un espectrómetro PHI5600 (Physical Electronics) provisto de un analizador de electrones semiesférico, y una fuente de emisión de rayos X monocromador de Al $K\alpha$. La presión de trabajo en la cámara de análisis es inferior a $<1.0 \times 10^{-9}$ mbar. Los catalizadores, en forma de polvo, se colocaron en un portamuestras de acero inoxidable con una cinta de carbón de doble cara adherente. Previo al análisis se llevó a cabo una etapa de calcinación a 410 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h y posteriormente se realizaron análisis de la muestra sin tratar y tras un tratamiento térmico en hidrogeno a 350 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h. El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 23.5 eV, un tamaño de paso de 25 meV, y un tiempo de espera de 50 ms por paso, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. La precisión de las líneas espectrales es de ± 0.2 eV. Los picos observados en los espectros se deconvolucionaron en varias componentes, en función de las distintas contribuciones observadas, con una combinación lineal de curvas *lorentzianas* y *gaussianas* en proporción 30G/70L mediante el programa informático de tratamiento de espectros CASAXPS, escogiendo el mejor ajuste por minimización de residuos χ^2 . La línea base que se utilizó fue de la forma Shirley para Si 2p, Rh 3d, and C 1s y fondo lineal para el Al 2p and O 1s. La determinación cuantitativa de la composición atómica superficial se obtuvo mediante la aplicación de los factores de sensibilidad atómica.²⁹

3.4 Evaluación catalítica

Los catalizadores se evaluaron en un reactor de lecho fijo de flujo continuo a escala de laboratorio, que permite trabajar a altas presiones. El sistema experimental utilizado consta principalmente de tres partes: sistema de alimentación de los reactivos y de los gases, sistema de reacción y sistema de recolección.

3.4.1 Sistema de alimentación

Los reactivos se alimentan en dos fases distintas: el compuesto modelo se alimenta en fase líquida y el hidrógeno (como agente activante y agente de reacción), el aire (como agente oxidante) y el nitrógeno (para evaluar fugas) se alimentan en fase gaseosa.

Líquidos: La alimentación líquida se almacena en un depósito de 0.5 L. El caudal de alimentación líquida que se alimenta al sistema se controla con una bomba reguladora de flujo másico para líquidos HPLC, con cabezal de 40 ml. La salida del líquido se coloca en tal posición que gotee directamente en el lecho del reactor.

En las reacciones de los compuestos modelos, la dosificación de la alimentación se realizó pesando la cantidad necesaria del reactivo para obtener el porcentaje seleccionado para la evaluación y se mezcla con el disolvente orgánico correspondiente al peso total de alimentación a preparar.

Gases: Cada gas se almacenó en tanques con sus correspondientes reguladores de presión para fijar la presión salida. Los gases se alimentaron por líneas independientes; dos de alta presión para nitrógeno e hidrógeno para realizar las reacciones y una de presión atmosférica para el aire, hidrógeno y nitrógeno para llevar a cabo los pretratamientos del catalizador (secado, oxidación, activación). El flujo de gas de cada uno de ellos se regula por medio de controladores de flujo másico Brooks (rango 0-100 ml/min), conectados a la unidad de control, que permite ajustar los puntos de consigna y visualizar los flujos durante todo el proceso. Las líneas de salida de los respectivos reguladores poseen válvulas antirretornos y se encuentra conectadas a la entrada del reactor.

3.4.2 Sistema de reacción

El sistema de reacción está constituido por un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente construido en acero inoxidable 316 con diámetro externo de 1.27 cm, diámetro interno de 1.02 cm y longitud de 32 cm. El reactor se puede dividir en cuatro partes o secciones que se encuentran separadas por una cama de fibra de cuarzo.

La alimentación entra a una sección que consiste de un lecho de partículas de carburo de silicio (SiC, <100 mesh) con la finalidad de distribuir homogéneamente los gases en el lecho y asegurarse que la alimentación esté a la temperatura de reacción antes de entrar en contacto con el catalizador. La segunda sección es donde se sitúa el catalizador mezclado con SiC que actuó como diluyente. Con esto, se separan unas partículas de catalizador de otras, consiguiendo una mayor homogeneidad en el perfil de temperaturas al amortiguar los cambios de temperaturas que se pueda producir por puntos calientes. La sección inferior está únicamente constituida por partículas de SiC, para que el lecho catalítico esté alejado de la salida del reactor y evitar el efecto de menor temperatura en el extremo final donde termina el horno. Finalmente se monta el reactor en el sistema y se comprueba que no existen fugas a una presión prueba mayor de 10 bares con respecto a la presión de trabajo, utilizando gas inerte (N₂) en la presurización.

El calentamiento del reactor se realiza con un horno de (temperatura máxima 550 °C), de baja inercia térmica que permite introducir puntos de consigna y visualizar la temperatura del reactor. A su vez, el horno está cubierto de una chaqueta de vidrio que actúa como aislante, minimizando las pérdidas de calor al exterior. El control de temperatura del reactor está referido a un termopar de tipo K, que se encuentra insertado en un termopozo de acero inoxidable, localizado en el interior del reactor y por encima del lecho catalítico. Un segundo termopar cuya función es la testigo y de seguridad, se encuentra situado en la pared externa del reactor. El controlador se programó con una rampa de calentamiento de 5 °C/min para elevar la temperatura a la temperatura de consigna o para calentar/enfriar entre dos temperaturas de consigna diferentes.

3.4.3 Recolección de muestras

La salida del reactor está conectada a un condensador tipo serpentín de acero inoxidable refrigerado a 20 °C para condensar los compuestos más volátiles. El sistema de refrigeración no puede estar por debajo de 20 °C, debido a la posible solidificación del hexadecano a 18 °C. Los productos líquidos que salen del reactor se recogen en dos recolectores: un muestreador de acero inoxidable de 50 ml donde se recolecta la mezcla reaccionante cada intervalo de tiempo y un depósito de 1 L donde se almacena el líquido cuando no se toma la muestra. El sistema permite muestrear sin pérdidas de presión y además limpiar el muestreador para cada tiempo de muestreo. Ambos colectores están conectados al exterior mediante un regulador de contra presión para evacuar los gases no condensables con la posibilidad de tomar muestra de éstos y/o medir el caudal de salida cuando sea necesario.

3.4.4 Activación del catalizador

La activación es generalmente el paso final de conversión del precursor del catalizador a su forma activa de trabajo, como los metales reducidos en el caso de la hidrodesoxigenación (HDO). El método de activación aplicado al catalizador influirá en el comportamiento catalítico del mismo, ya que determinará la naturaleza y abundancia de las especies formadas.

La activación de los catalizadores se realizó por hidrogenación directa a presión atmosférica utilizando una corriente de hidrogeno a una temperatura específica. El procedimiento de activación comienza con la calcinación previa del catalizador bajo una corriente de aire extra seco (100 ml/min) a 410 °C durante 2 h. Una vez que se calcinó y se enfrió a temperatura ambiente, se procede a la reducción "in situ". El reactor se calienta a una velocidad de 5 °C/min hasta 350 °C con un flujo de 100 ml/min de H₂ durante 3 h. Transcurrido ese tiempo se enfría en la misma corriente de hidrogeno y se presuriza el sistema durante toda la noche en N₂.

3.4.5 Reacción en el reactor de lecho fijo

El proceso se inicia presurizando el equipo con H₂ hasta el valor de 40 bar. Para regular la presión del sistema y garantizar un flujo constante de H₂, éste está provisto de una válvula reguladora de contrapresión o BPR (Swagelok, 0 – 1000 psig) detrás del muestreador. Una vez que se alcanza el flujo deseado de H₂, el reactor se calienta a razón de 5 °C/min hasta la temperatura de reacción. Cuando se alcanza la temperatura y las condiciones de reacción son estables, se da comienzo a la alimentación del líquido. El reactivo líquido se co-alimenta con el gas hacia el reactor, pasa a través del lecho catalítico y a la salida del reactor se refrigera un condensador tipo serpentín de acero inoxidable refrigerado a 20 °C para condensar los compuestos más volátiles. Se inicia entonces el periodo de reacción propiamente dicho. Se toma muestra a los 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 min, acumulando muestra durante 3-5 min, tomando la precaución de vaciar y limpiar el muestreador para asegurar muestras puntuales. Dichas muestras se analizan por cromatografía de gases, técnica que permite el seguimiento y cuantificación detallada de las variaciones de composición de las muestras.

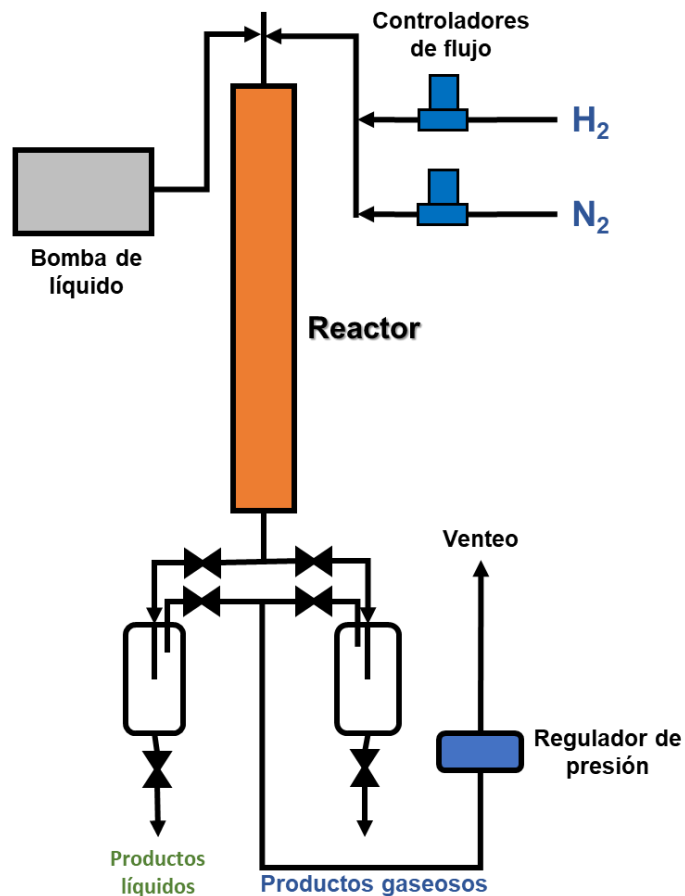


Tabla 5. Condiciones de reacción en la HDO de compuestos derivados de la lignina en catalizadores HY and Rh-HY.

Catalizador	Reactivo	T (°C)	WSHV (h ⁻¹)
HY-C	Guayacol	150, 200, 250, 300	1.0
0.8Rh-HY-R	Guayacol	150, 200, 250	1.0
		250	1.1, 2.2
		200	2.5
	Anisol/Fenol	150	1.4, 2.8
		200, 250	2.8
1.1Rh-HY-R	Guayacol	150, 200, 250	1.0
		250	2.0, 4.0

Tabla 6. Condiciones de reacción en la HDO de compuestos derivados de la lignina en catalizadores H β and Rh-H β .

Catalizador	Reactivo	T (°C)	WSHV (h ⁻¹)
H β	<i>Guayacol</i>	250	1.0, 2.0
		300	1.0, 2.0
0.7Rh-H β -R	<i>Guayacol</i>	150, 200, 250	1.0
		250	1.1, 2.2
		200	1.0
	<i>Anisol/Fenol</i>	150, 200, 250	2.8
0.9Rh-H β -R	<i>Guayacol</i>	150, 200, 250	1
		250	2.0, 4.0

3.4.6 Análisis de productos

La cromatografía de gases (CG) fue la principal técnica analítica para el seguimiento de las reacciones químicas. Se trata de una técnica cromatográfica en la que la fase móvil es un gas inerte que transporta los analitos a través de la columna. La muestra no termolábil se inyecta mediante una micro jeringa en una cámara de vaporización donde se volatiliza si está en fase líquida y luego pasa a la columna. Se suele utilizar el inyector con un divisor de flujo (*split*) para introducir una menor cantidad de analitos y mejorar el análisis. La columna contiene en su interior la fase estacionaria que interacciona con los analitos mediante un proceso de adsorción, permitiendo la separación de las diferentes especies de la muestra en función de su tiempo de retención, y a su vez y con ciertas limitaciones también permite su caracterización. Las columnas empleadas fueron capilares que son tubos de sílice fundida de pequeño diámetro que tienen la fase estacionaria recubriendo su superficie interna. La columna se sitúa en el interior de un horno con el fin de controlar su temperatura para una adecuada separación de los diferentes analitos de una muestra y eluir completamente toda la muestra. Posteriormente los analitos ya separados pasan a un detector donde se convierten en una señal medible.

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa usando un cromatógrafo Agilent 7890A conectado a un detector de ionización de llama (FID) para el análisis de hidrocarburos y diferentes compuestos oxigenados de la reacción de hidroxigenación de fenol, anisol y hexadecano. Para la separación cromatográfica, se utilizó una columna Agilent J&W GC columna CP-Sil 5 CB de 60 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno, con espesor de 1.0 micras, con una relación de split 10:1. Para una buena separación de los productos de interés, es necesario realizar análisis termo

programado. El programa comienza con una temperatura inicial de 30 °C, seguido de un calentamiento (velocidad de calentamiento 10 °C/min) hasta la temperatura de 235 °C manteniéndose en esa temperatura 5 min y continuar el calentamiento hasta 310 °C durante 5 min. De esta forma se logra una perfecta separación de los productos de interés. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes: Gas acarreador (nitrógeno) con un flujo de 1.53 ml/min y presión de 12 psi; Inyector a 290°C; Detector de FID a 290°C; Flama de hidrógeno (45 ml/min) y aire (476 ml/min).

3.4.7 Procesamiento de datos

Una vez identificado cada pico con el sistema de análisis, se elabora un patrón con los tiempos de retención de cada compuesto, dichos tiempos son función del método cromatográfico utilizado. A partir de los datos de las áreas de los picos cromatográficos, se calculó el número de moles de cada uno de los productos obtenidos. Los factores de respuesta para los reactivos productos de las reacciones de hidroximetilación están referidos a los estándares internos dodecano y hexadecano. Los resultados obtenidos a partir de la integración de las áreas de los picos registrados en el cromatograma se introdujeron en una hoja Excel que se diseñó con el objetivo de obtener la conversión y selectividad de los productos de una forma rápida y sencilla.

La conversión, rendimiento, selectividad y velocidad espacial en peso por hora se calcularon de acuerdo a las expresiones:

Conversión del compuesto oxigenado = (moles del reactivo consumido) / (moles del reactivo alimentado)

Y_i = Rendimiento hacia el producto i = (moles del producto) / (moles del reactivo alimentado)

S_i = Selectividad hacia el producto i = (Y_i) / (X_i)

WSHV (h^{-1}) = (flujo másico de guayacol [$g\ h^{-1}$]) / (masa de catalizador [g])

Bibliografía

- [1] Proceedings 4th International Congress On the Chemistry and Uses of Molybdenum. Hall, W.K. H.T. Barry, P.C.H. Mitchell. Climax Molybdenum Company Ltd., 1982. 224.
- [2] Proceedings 9th International Congress on Catalysis. H. Knözinger, M.J. Philips, M. Ternan, 1988. 20-53.
- [3] Zdrzil, M. Catalysis Today, 1988, 3, 269-365.
- [4] C. Perego, P. Villa, Catalysis Today, 1997, 34, 281-305.
- [5] Komiyama, M. Catalysis Reviews, 1985, 27, 341- 372.
- [6] S. T. Homeyer, W. M. H. Sachtler, J. Catal. 1989, 117, 91–101
- [7] V. Schunemann, B. Adelman, W. M. H. Sachtier, Catal. Lett. 1994, 27, 259–265.
- [8] R. D. Shannon, J. C. Vedrine, C. Naccache, F. Lefebvre, J. Catal. 1984, 88, 431-447.
- [9] D. C Tomczak, G. D. Lei, V. Schünemann, H. Treviño, W. M. H. Sachtler, Microporous Mater. 1996, 5, 263–278.
- [10] D. C.Tomczak, V. L. Zholobenko, H. Treviño, G. D. Lei, W. M. H.Sachtler, Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 84, 893–900.
- [11] M. Che, J. F. Dutel, P. Gallezot, M. Primet,, The Journal of Physical Chemistry 1976, 80, 2371-2381.
- [12] P. Gallezot, Post-Synthesis Modification I 2002, 3, 257-305.
- [13] McCarthy, T. J. Lei, G. D. Sachtler, W. M.H., Journal of Catalysis 1996, 159, 90-98
- [14] X. Bai, W. M. H. Sachtler, Journal of Catalysis 1991, 129, 121-129
- [15] A. Montaser, D.W. GolightlyVCH Publisehrs inc, New York, 1987.
- [16] C.E. Boss, J. Freedom. Concepts, Instrumentation and Techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry . The Perkin Elmer Corporation, Norwalk (CT), 1990.
- [17] M. Niemelä, S. Pitkäaho, S. Ojala, R. L. Keiski, P. Perämäki, Microchem. J. 2012, 101, 75–79.
- [18] M. A. Wilson, R. Burt, C. W. Lee, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2006, 37, 513–524.
- [19] Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do. Catalysis Today , 1990, 7, 309- 438.
- [20] Massoth, F.E Journal of Catalysis, 1975, 36, 164- 184.
- [21] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. Appl. Crystallogr. 1992, 25, 109-121
- [22] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57, 603-619.

- [23] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, The Netherlands , 2004, pp 33,34.
- [24] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* 2010, 82, 1059–1073.
- [25] K. S. W. Sing, R. T. Williams, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2004, 22, 773–782.
- [26] al., M.T. Postek et. *Scanning electron microscopy: a student's handbook*. Ladd Research Institute Inc., 1980.
- [27] D.B. Williams, C.B. Carter. *Transmission electron microscopy vol.1: Basics*. Plenum, cop. New York and London, 1996.
- [28] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale. *Surface and Interface Analysis*, 1981, 3, 211
- [29] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin Elmer Corp, Minesota, 1978.

Capítulo IV

**Hidrodesoxigenación de guayacol,
fenol y anisol sobre Rh-HY**

4. Resultados y discusión

4.1 Hidrodesoxigenación de guayacol sobre zeolita HY

La **Figura 1** presenta los resultados de la evolución de la conversión de guayacol en función del tiempo de reacción (TOS, time on stream) en la HDO de guayacol sobre el catalizador HY-C. Se llevó a cabo un barrido de la temperatura de reacción, desde 150°C a 300°C, en la zeolita HY-C a WSHV=1.0 h⁻¹ con el fin de obtener un intervalo amplio de conversiones. La conversión de guayacol incrementó conforme la temperatura fue aumentando. Inicialmente, a 150°C, se observó una desactivación progresiva de 56.1% a 8.8% a los 255 min de TOS, siendo el veratrol el único producto detectado. Conforme la temperatura de reacción se incrementó a 200°C, la conversión alcanzó un máximo de 26.7% antes de disminuir a 17.6% después de 250 min. Adicionalmente, al veratrol y al catecol, se detectó también la formación de compuesto alquilados como metilguayacol y metilcatecol. El aumento adicional en la temperatura de reacción a 250 °C resultó en un aumento en la conversión de guayacol a 42.1% seguido de su decremento a 31.8% después de 140 min; también se detectó la producción de metilcatecoles.

Los resultados sugieren que el incremento de temperatura facilitó la desorción del catecol y la formación de productos sustitutos, pero no impidió la desactivación. En el caso de los catalizadores basados en zeolitas, el enlace O-CH₃ en el guayacol se activó promoviendo la desmetilación y así, se formó catecol. Se ha demostrado que este compuesto posee una alta energía de adsorción, comparado con otros compuestos derivados de lignina y puede llevar a una fuerte inhibición vía la adsorción en la superficie del catalizador.^[1]

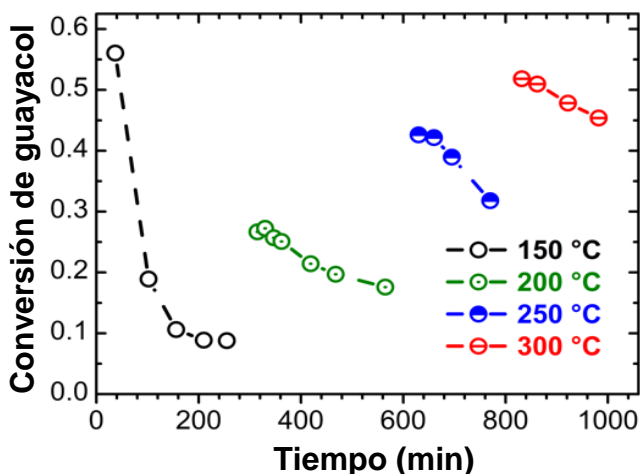


Figura 1. Conversión de guayacol sobre el catalizador HY-C a (○) 150 °C, (⊙) 200 °C, (⊕) 250 °C y (⊖) 300 °C en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: WSHV (h⁻¹) = 1.0 (flujo másico de guayacol/masa de catalizador), 2.4 %en peso, 4.26 % mol o 0.1492 M de guayacol.

A la temperatura más alta de reacción, 300°C, se detectó un mayor consumo de guayacol con una conversión inicial de 51.8%. Esta disminuyó a 45.4% después de 150 min. Por medio de la técnica de análisis GC-MS, se identificaron 26 productos de reacción. Estos compuestos fueron productos de la ruta isomerización y de la ruta de craqueo del n-hexadecano (solvente) y dodecano (estándar interno). Adicionalmente, se detectaron productos derivados de las diversas reacciones de desoxigenación, como son el mesitileno e isodureno, junto con otros compuestos de mayor peso molecular (productos pesados) como los naftalenos alquilados y hexametilbenceno. También se identificaron compuestos resultantes de la ruptura del grupo metoxi como p-cresol, 3,5-xilenol y mesitol. El veratrol, metilguayacoles y metilcatecoles se observaron consistentes en las reacciones llevadas a cabo en bajas temperaturas, prevaleciendo como los productos principales.

En resumen, la reacción de transalquilación fue la ruta de reacción dominante a lo largo de todo el rango de temperaturas; la velocidad de reacción incrementó conforme se aumentó la temperatura. Los incrementos de la temperatura de reacción a 300°C favorecieron la formación de catecol y veratrol, que han sido identificados como precursores de coque hacia la formación compuestos poliaromáticos. La formación de coque disminuyó los rendimientos de hidrocarburos y la actividad catalítica de la zeolita, posiblemente por el efecto de envenenamiento sobre los sitios ácidos y la obstrucción de los microporos. Estos resultados son consistentes con estudios similares en los cuales cuantifican la conversión de anisol y guayacol catalizado por zeolitas ácidas [2,3] y resalta la importancia de introducir una funcionalidad metálica para promover las reacciones de desoxigenación y mitigar la formación de productos secundarios responsables de la desactivación del catalizador.

4.2 Hidrodesoxigenación de Guayacol sobre 0.8Rh-HY

En la **Figura 2** se muestran la conversión de guayacol, la suma de selectividades de productos de la HDO y la suma de selectividades de productos oxigenados para el catalizador 0.8Rh-HY-R en función del TOS, a 150 °C, 200 °C y 250 °C. Los resultados de reacción mostraron que el catalizador sufrió una desactivación rápida a 150°C, sin embargo, se obtuvieron cantidades significativas de productos de la HDO. La conversión de guayacol y el total de productos de la HDO disminuyeron a 24.1% y 12.1%, respectivamente, después de 300 min de TOS. El decremento en la conversión se vinculó al aumento de la selectividad hacia compuestos mono-oxigenados. A esta temperatura de reacción, se espera una mínima formación de coque, en donde la desactivación podría ser atribuida a una adsorción de compuestos fenólicos, así como a la adsorción de agua el cual es subproducto de la ruta de desoxigenación.

Al incrementar la temperatura a 200°C, la conversión y selectividad de productos de la HDO aumentó a 76.3% y 42.7%, respectivamente. La conversión mostró un decaimiento a lo largo del tiempo, mientras que después de 250 min, la selectividad hacia productos HDO se estabilizó a 31.5% y la selectividad hacia productos mono-oxigenados aumentó a 8.6%. Finalmente, cuando se incrementó la temperatura a 250 °C, el catalizador 0.8Rh-HY-R mostró una conversión total mientras la selectividad hacia productos de HDO aumento al doble en comparación con la selectividad observada a 200°C, a 59.2%. A esta temperatura, la conversión y la selectividad se mantuvieron estables a lo largo del TOS (300 min).

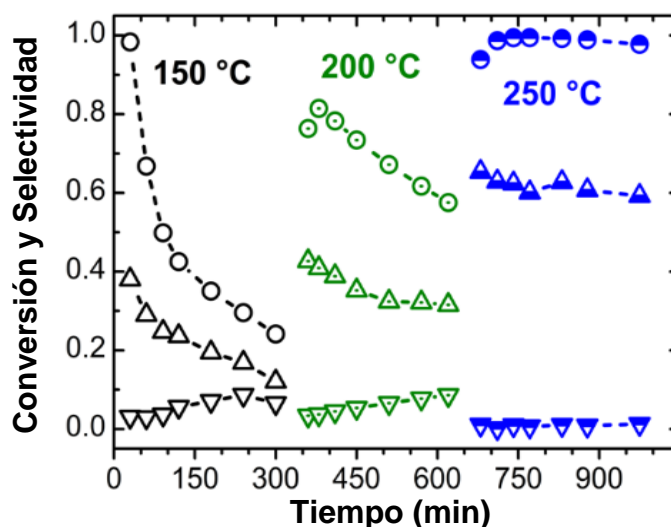


Figura 2. Evolución de la conversión de guayacol (○), selectividad de productos desoxigenados (△) y selectividad de productos oxigenados (▽) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador 0.8Rh-HY. Condiciones de reacción: (○, △, ▽) 150 °C, (⊙, △, ▽) 200 °C y (●, △, ▽) 250 °C, a 1.0 h⁻¹.

La Figura 3 muestra la distribución de productos en función del tiempo y temperatura de reacción. Los cambios más significativos con respecto al aumento de temperatura, se observaron en la selectividad hacia biciclohexil, metilciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano y ciclohexanona. La mayor selectividad hacia ciclohexano (48.1%) se detectó una vez que la reacción alcanzó 250 °C, pero ésta decreció a lo largo del tiempo de reacción aun cuando el total de conversión se mantuvo constante. Las selectividades más altas de metilciclohexano e isómeros de ciclohexano, indican que, el aumento de temperatura catalizó las rutas de alquilación e isomerización. La formación de biciclohexil, a 150 °C, sugiere que este producto es derivado de la ruta condensación aldol de la ciclohexanona.^[4]

A estas condiciones, el decaimiento global en la actividad catalítica en relación con un aumento en la selectividad en ciclohexanona y decremento en selectividad a

ciclohexano, sugiere una inhibición de la ruta de hidrogenación debido a la desactivación de los sitios reactivos metálicos. [5]

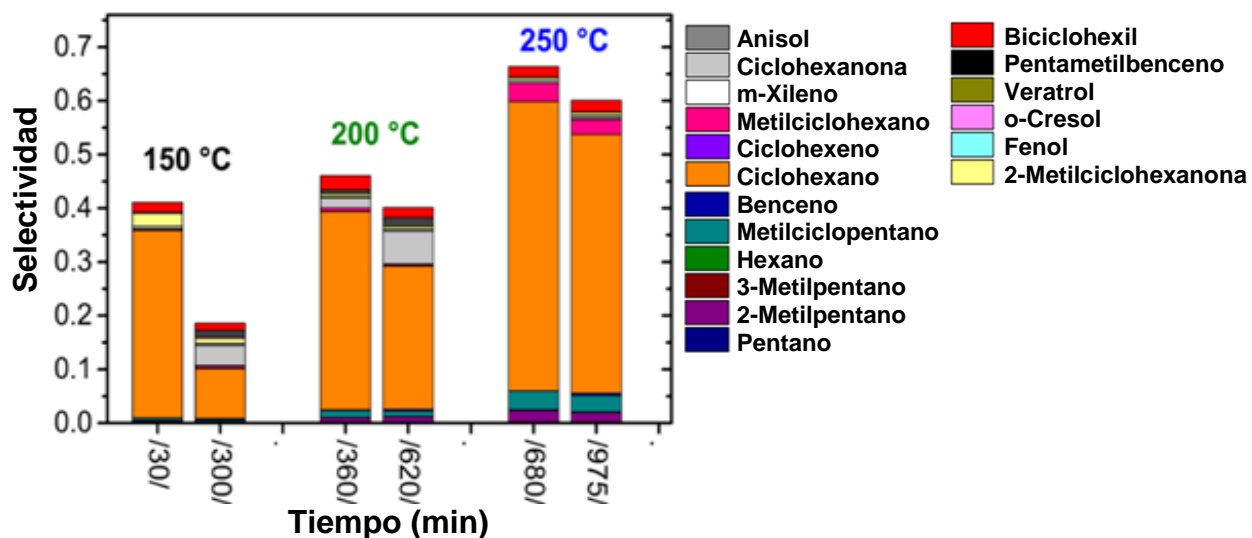


Figura 3. Comparación de la distribución de productos en la hidrodeseoxigenación de guayacol sobre el catalizador *0.8Rh-HY* a tiempos iniciales (izquierda) y finales (derecha) a una temperatura específica en función de la temperatura de reacción, a 1.0 h^{-1} .

Con base a estos resultados, los catalizadores Rh soportados en zeolitas producen un catalizador bifuncional que promueven las reacciones de HDO del guayacol. Sin embargo; para poder evaluar el potencial de este catalizador, su desempeño catalítico debe ser monitoreado durante mayores periodos de reacción y mayor WSHV.

4.3 Efecto del WSHV en la hidrodeseoxigenación de guayacol.

En la **figura 4**, la actividad y selectividad del catalizador *0.8Rh-HY-R* fueron analizadas a mayores tiempos de reacción en la HDO de guayacol a 250°C y dos $\text{WSHV}=1.1 \text{ h}^{-1}$ and 2.2 h^{-1} . Este experimento se llevó a cabo para determinar si el catalizador alcanzaría una actividad y selectividad hacia compuestos desoxigenados estable. Al inicio de la reacción, a $\text{WSHV}=1.1 \text{ h}^{-1}$, el catalizador *0.8Rh-HY-R* mostró una conversión completa y estable por 270 min de TOS; la selectividad total hacia productos desoxigenados se mantuvo constante. Por el contrario, un incremento en la velocidad espacial a 2.2 h^{-1} , provocó una desactivación progresiva sin estado estable aparente, en paralelo con una acumulación progresiva de compuestos oxigenados y un decaimiento en la selectividad hacia productos de la HDO. La conversión final y la selectividad hacia productos desoxigenados a 1.1 h^{-1} fueron 99,4% y 55.5%, respectivamente. Un incremento en WSHV a 2.2 h^{-1} , resultó en una caída en la conversión final hasta 61.5% y un decaimiento en la selectividad hacia productos desoxigenados hasta 36.5%

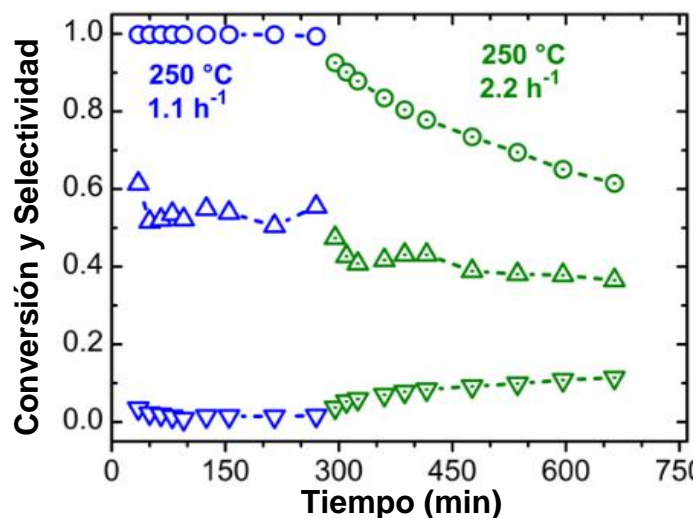


Figura 4. Hidrodeseoxigenación de guayacol sobre el catalizador *0.8Rh-HY-R* a 250 °C con dos WSHV = 1.1 h⁻¹ (○, △, ▽) y 2.2 h⁻¹ (⊙, ⊴, ▾). Conversión (○), selectividad hacia productos desoxigenados (△) y productos oxigenados (▽).

La Figura 5 muestra la distribución de productos de la conversión de guayacol en función al tiempo de reacción inicial, medio y final a WSHV de 1.1 h⁻¹ y 2.2 h⁻¹. A 1.1 h⁻¹, la selectividad de metilciclopentano, ciclohexeno, metilciclohexano y o-xileno disminuyeron entre 35 min y 155 min, mientras que la selectividad a ciclohexano, biciclohexil y hexametilbenceno aumentó. Después de 155 min, se detectaron cambios mínimos en la distribución de productos. El decaimiento de productos de isómeros y alquilados sin oxígeno, sugiere una disminución en la actividad de sitios ácidos, la cual es consistente con la pérdida de sitios ácidos fuertes.^[5] Después de 270 min, un cambio en el velocidad espacial a 2.2 h⁻¹ mostró un decremento progresivo en la formación de metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano. La selectividad hacia ciclohexano disminuyó a 28.1% después de 660 min de tiempo de reacción.

Con respecto a los productos oxigenados, la selectividad hacia ciclohexanona y 1,2-dimetoxibenceno fue mayor que la selectividad hacia fenol y anisol. La identificación de benceno, fenol y anisol es consistente con las rutas de hidrogenólisis de los enlaces C_{aromático}-OCH₃ y C_{aromático}-OH.^[6] El incremento en la selectividad de ciclohexanona en función tiempo, a un espacio velocidad de 2.2 h⁻¹, sugiere el envenenamiento de sitios metálicos por coque que podría llevar a una disminución de la relación de los sitios metálicos/ácidos disponibles. Una mayor cantidad de sitios ácidos favorecería la formación de coque.

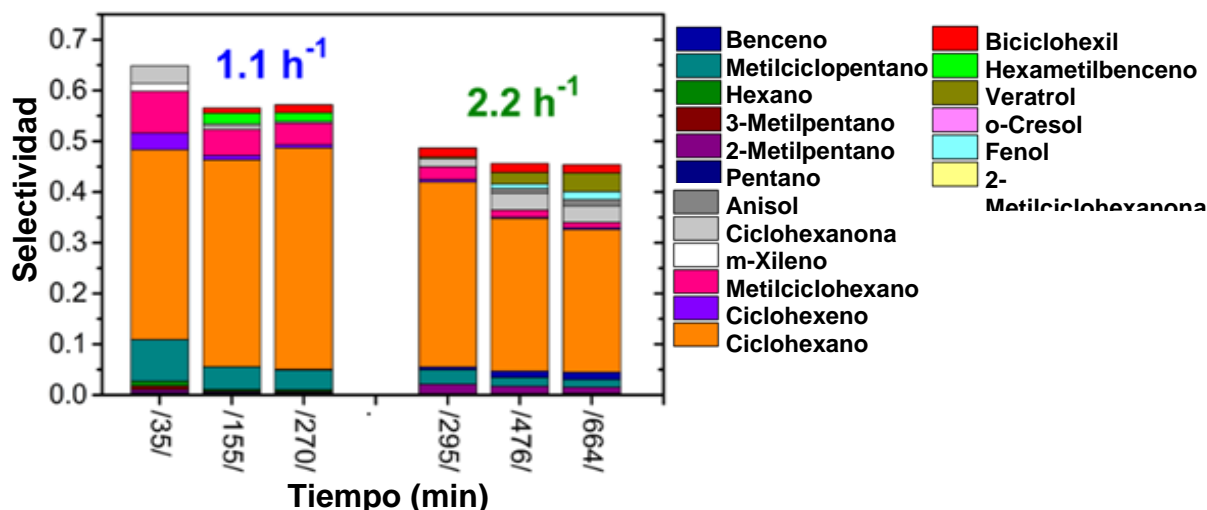


Figura 5. Distribución de productos en la hidroxigenación de guayacol sobre el catalizador 0.8Rh-HY-R en función de los tiempos de reacción, inicial, intermedio y final, a velocidades espaciales específicas: 1.1 h^{-1} y 2.2 h^{-1} . $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4 Efecto de la cantidad de Rh en la HDO de guayacol

Con el objetivo de estudiar el efecto de la relación de sitios metálicos/ácidos en el proceso de HDO del guayacol, se agregó una mayor cantidad de Rh (1.11% en peso) sobre la zeolita HY (HY-C). Los valores de las conversiones y de las selectividades se muestran en la **Figura 6** en función del tiempo de reacción, a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con 1.0 h^{-1} . A $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, el catalizador 1.1Rh-HY-R mostró un 20% más de conversión en comparación con el catalizador de menor contenido metálico (0.8Rh-HY-R). Durante 300 min de TOS, se mostró que ambos catalizadores exhiben un perfil de desactivación similar. Sin embargo, el catalizador 1.1Rh-HY-R mostró una mayor conversión (41.1%) con respecto al catalizador 0.8Rh-HY-R (24.1%) (ver **Figura 2**). No se observaron cambios significativos en las selectividades hacia productos desoxigenados y productos oxigenados.

El aumento en la conversión de guayacol para 1.1Rh-HY-R sugiere un aumento en la capacidad de hidrogenación.^[7,8] Sin embargo, la desactivación del catalizador sugiere que aún prevalece la adsorción de productos con oxígeno sobre los sitios ácidos. Cuando la temperatura se incrementó a 200°C , se aumentó la conversión a un valor un máximo de 94.2% seguido de un decaimiento a 90.6% a los 246 min de tiempo de reacción. La selectividad hacia compuestos desoxigenados aumentó a 47.8% mientras que la selectividad hacia compuestos oxigenados alcanzó valores alrededor de 8.4%. A esta temperatura, se minimizaron los efectos de desactivación mostrando una estabilidad aparente. Posteriormente, el aumento de la temperatura a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ resultó en una conversión completa y una selectividad estable alrededor de 71.3% hacia productos

desoxigenados sin observarse producción alguna de productos con contenido de oxígeno (dentro de los límites de detección cromatográfica).

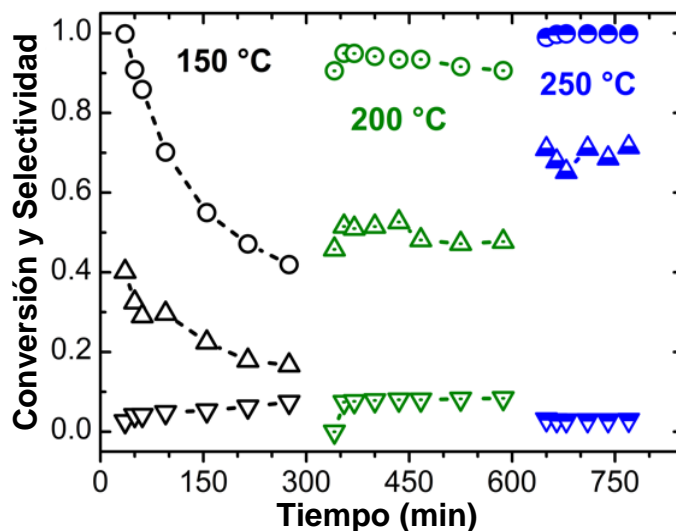


Figura 6. Evolución de la conversión de guayacol (O), selectividad de productos desoxigenados (Δ) y selectividad de productos oxigenados (▽) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador *1.1Rh-HY*. Condiciones de reacción: (O, Δ, ▽) 150 °C, (O, Δ, ▽) 200 °C y (O, Δ, ▽) 250 °C, a 1.0 h⁻¹.

En la **Figura 7** se muestra la distribución de productos para el catalizador Rh con 1.11% en peso. Al inicio, a 150°C y después de 36 min, únicamente se detectaron como productos ciclohexano, biciclohexil y ciclohexanona. La selectividad hacia ciclohexano disminuyó desde 36.3% hasta 14.5% después de 275 min de reacción mientras que la selectividad hacia ciclohexanona aumentó a 6.2%. Una vez que la temperatura de reacción aumentó a 200°C, la selectividad hacia ciclohexano y biciclohexil alcanzaron valores máximos de 42.2% y 5.8%, respectivamente. Después de 587 min, la selectividad del ciclohexano disminuyó a 37.9%. A 250°C, se observó el aumento en la selectividad hacia ciclohexano de 58.3%, metilciclopentano de 4.3% y metilciclohexano de 2.1% mientras que la selectividad del biciclohexil disminuyó a 2.9%.

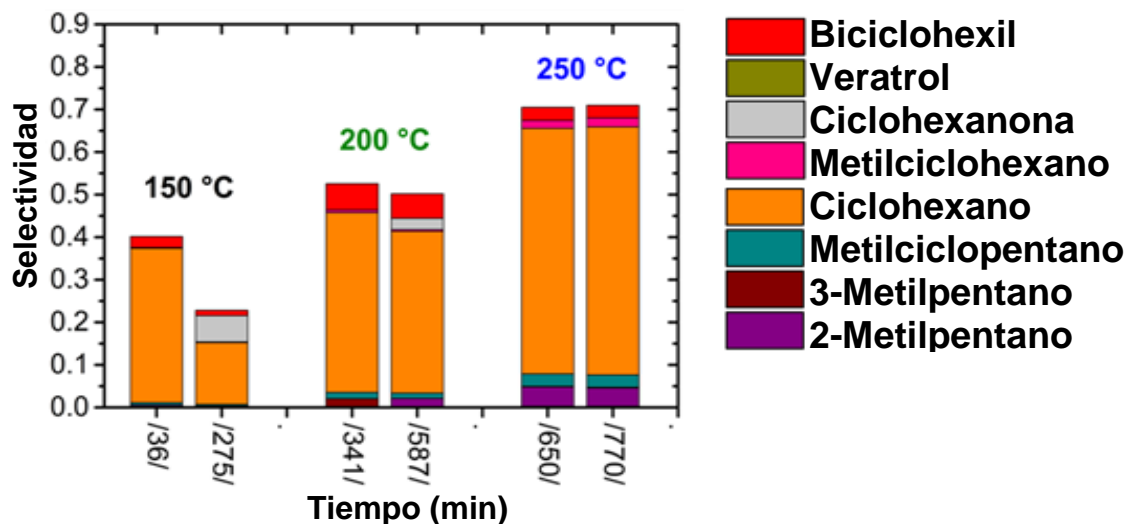


Figura 7. Comparación de la distribución de productos en la hidrodeseoxigenación de guaiacol sobre el catalizador 1.1Rh-HY a tiempos iniciales (izquierda) y finales (derecha) a 150 °C, 200 °C y 250 °C en función de la temperatura de reacción, a 1.0 h⁻¹.

Estos resultados indican que el incremento en la carga en Rh a 1.11% favorece la conversión, estabilidad del catalizador y selectividad hacia ciclohexano. No se detectó desactivación significativa a temperaturas entre 200-250°C. Por lo tanto, podemos proponer que un aumento en la relación de sitios metálicos/ácidos puede aumentar la proximidad entre las partículas de Rh y los sitios ácidos. Este incremento promueve las rutas de secuenciales de hidrogenación-desoxigenación-hidrodeseoxigenación.^[9,10]

4.5 Efecto del WSHV en la hidrodeseoxigenación de guaiacol sobre el catalizador 1.1Rh-HY

El catalizador 1.1Rh-HY-R ha demostrado tener el mejor desempeño catalítico para la desoxigenación de guaiacol; sin embargo, desde una perspectiva industrial, es imperativo evaluar el desempeño catalítico a mayores flujos de alimentación másica de guaiacol. La **Figura 8** muestra la evolución de la conversión total y selectividad como función del tiempo de reacción, comenzando a 250°C con WSHV=2.0 h⁻¹ y posteriormente incrementándose a WSHV=4.0 h⁻¹. A estas condiciones de WSHV, la masa del catalizador e intervalos de flujo total del líquido no se variaron. El único cambio consistió en aumentar al doble la concentración de guaiacol (4.8wt%) en hexadecano. Primero, a 250°C y 2.0 h⁻¹ se observó una conversión completa y estable durante 282 min con una selectividad de 64.2% hacia productos HDO sin la formación significativa de compuestos mono-oxigenados. Al duplicar el WSHV a 4.0 h⁻¹, la conversión y la selectividad hacia productos de HDO disminuyeron en un 10% después de 151 min mientras que la selectividad hacia productos mono-oxigenados aumentó a 7.5%.

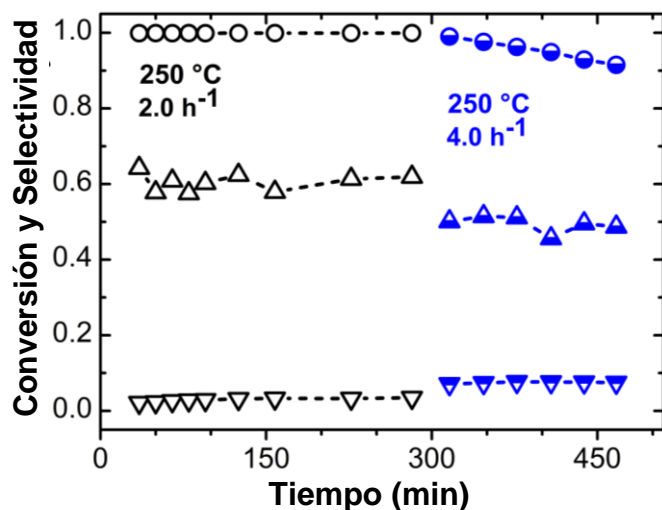


Figura 8. Evolución de la conversión de guayacol (○), selectividad de productos desoxigenados (△) y selectividad de productos oxigenados (▽) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador 1.1Rh-HY-R. Condiciones de reacción: 250 °C a dos WSHV = 2.0 h⁻¹ (○, △, ▽) y 4.0 h⁻¹ (●, ▲, ▼).

La Figura 9 muestra la distribución de los principales productos en función del tiempo de reacción. Después de 282 min, a 250 °C y 2.0 h⁻¹, se detectaron compuestos alifáticos como el 2-metilpentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y biciclohexil, con selectividades de 4.3%, 2.1%, 42.6%, 2.3%, 3.5%, respectivamente. La selectividad hacia compuestos alifáticos disminuyó al incrementar el WSHV a 4.0 h⁻¹. La selectividad del ciclohexano se mantuvo constante durante 151 min, mientras que productos como 2-metilpentano, metilciclopentano y metilciclohexano se formaron únicamente a niveles de trazas. La desactivación se reflejó por la aparición de veratrol en 2.1% y ciclohexanona en 1.5%. Cabe señalar, que el veratrol es un producto derivado de la abstracción de hidrógeno seguido de la transferencia del grupo metilo del guayacol [9,11,12] y su identificación sugiere la presencia de sitios ácidos sin sitios metálicos adyacentes.

La red de canales de microporos dentro de la zeolita HY puede entonces reducir la difusión de estas moléculas oxigenadas y facilitar la adsorción y retención siendo una causa importante de la desactivación. En resumen, estos resultados indicaron que aún a mayor velocidad espacial, la zeolita con 1.11% en peso de Rodio se mantiene activa, estable y selectiva hacia la formación de productos libres de oxígeno durante el proceso de HDO de guayacol.

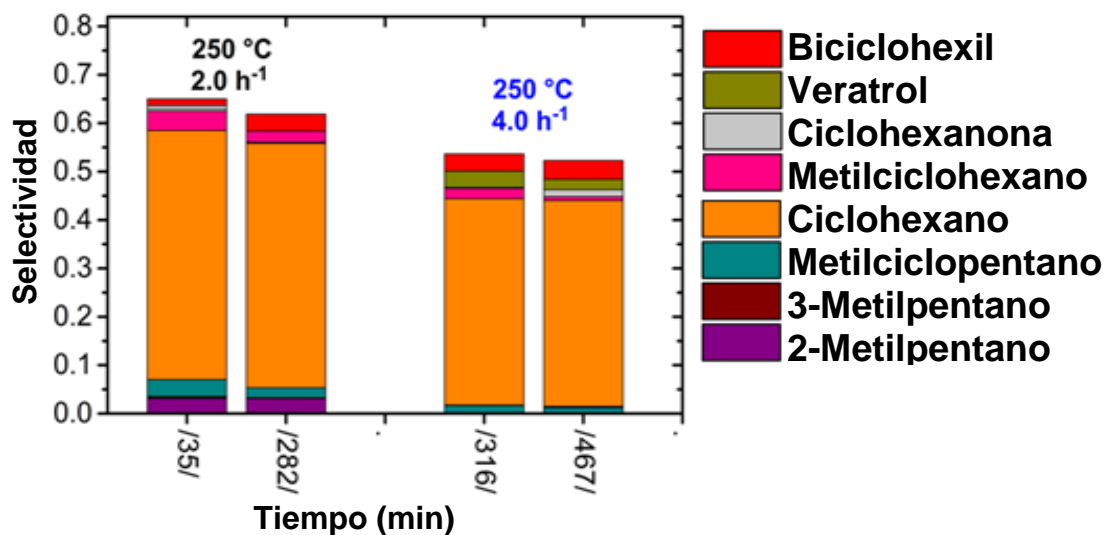


Figura 9. Comparación de la distribución de productos en la hidrodeseoxigenación de guayacol sobre el catalizador 1.1Rh-HY a tiempos iniciales (izquierda) y finales (derecha) en función del tiempo de reacción a 250 °C. WSHV = 2.0 h⁻¹ y 4.0 h⁻¹.

4.6 Hidrodeseoxigenación de la mezcla fenol/anisol

Se ha establecido que el fenol presenta una dificultad para romper el enlace C_{aromático}-OH. Además, el fenol actúa como un inhibidor en las reacciones de HDO al adsorberse fuertemente en los sitios ácidos del catalizador.^[1] Mientras que el anisol por la presencia del grupo metoxilo, puede proporcionar un entendimiento más profundo entre las velocidades de hidrogenación y de desmetoxilación en los catalizadores bifuncionales.^[13,14]

La **Figura 10** muestra la conversión y selectividad como función de TOS para el catalizador 0.8Rh-HY-R. A 150°C y WSHV=1.4 h⁻¹ se observó una conversión completa de fenol y anisol, junto con una alta selectividad hacia compuestos desoxigenados (80.6%) sin producción significativa de compuestos oxigenados. Posteriormente, a 150°C y WSHV=2.8 h⁻¹, se observó la conversión total de fenol a lo largo de todo el tiempo de reacción mientras que la conversión de anisol disminuyó continuamente hasta 91.9% después de 245 min. La selectividad hacia compuestos desoxigenados disminuyó a 72.6% y la formación de compuestos oxigenados aumentó a 8.6%.

La caída de la conversión de anisol, comparada con la conversión constante de fenol, es atribuida a una mayor afinidad del fenol por los sitios ácidos en la superficie de la zeolita. Esta preferencia del fenol impide que el anisol interactúe con la superficie del catalizador y disminuya su velocidad de reacción; este efecto se observa más pronunciado conforme la alimentación de fenol aumenta.

El aumento de la temperatura de reacción a 200 °C incrementó la conversión de anisol a 99.9% y promovió la formación de compuestos desoxigenados a niveles comparables con aquellos observados a 150 °C y WSHV=1.4 h⁻¹. Finalmente, a 250 °C y WSHV=2.8 h⁻¹, se observó un incremento en la selectividad hacia compuestos desoxigenados y sin la formación de compuestos oxigenados. Tampoco se observaron efectos de desactivación durante el tiempo en que se realizó la reacción.

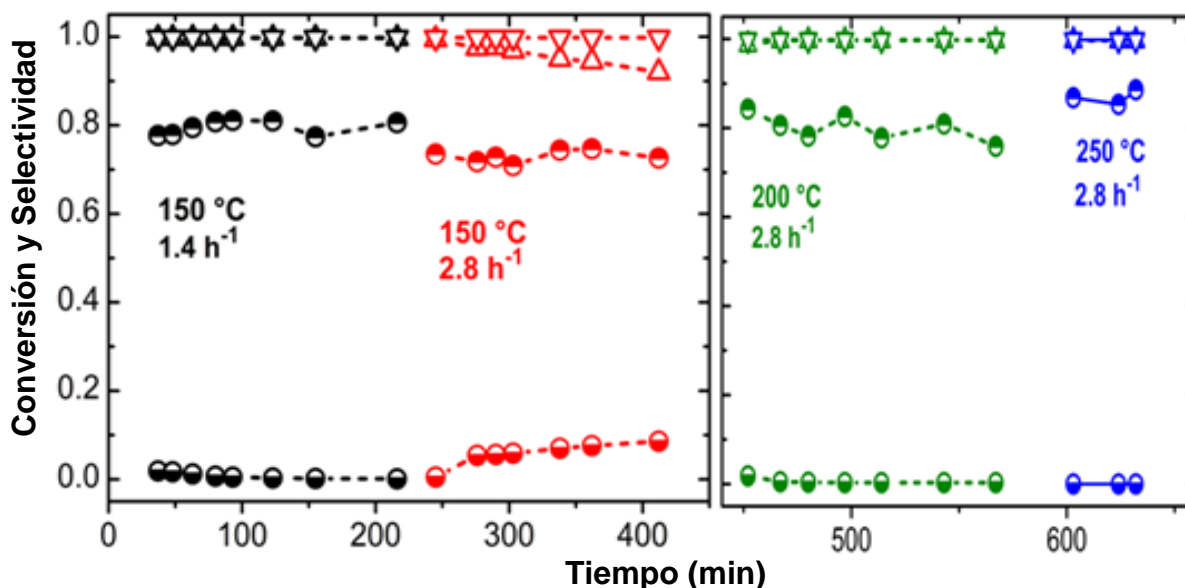


Figura 10. Evolución de la conversión de fenol (Δ) y anisol (▽), selectividad a productos desoxigenados (⊖) y productos oxigenados (⊕) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador 0.8Rh-HY-R. Condiciones de reacción: [1] 150 °C con 1.4 h⁻¹ (Δ, ▽, ⊖, ⊕), [2] 2.8 h⁻¹ (Δ, ▽, ⊖, ⊕), [3] 200 °C y 2.8 h⁻¹ (Δ, ▽, ⊖, ⊕) y [4] 250 °C y 2.8 h⁻¹ (Δ, ▽, ⊖, ⊕).

La Figura 11 muestra la distribución de productos como función del tiempo de reacción. Independientemente de las condiciones de reacción, se obtuvo como principal producto ciclohexano, con un máximo en selectividad de 81.1% a 250°C y selectividades menores de 67.9% y 67.5% a 150°C y 200°C respectivamente. El biciclohexil fue el segundo producto más abundante, con un máximo en selectividad de 6.9% a 200°C y 2.4% a 250°C. Es muy probable que la producción de ciclohexanona sea el resultado de una hidrogenación incompleta de fenol, mientras que la formación de 1-metoxiciclohexano se atribuye a una limitación en la capacidad de desmetoxilación del anisol durante el proceso de hidrogenación-hidrodesoxigenación.^[15] Finalmente, a 250°C, se detectó la presencia de metilciclohexano (1.5%) y metilciclopentano (1.6%); esto indica la aparición de rutas de isomerización y alquilación.

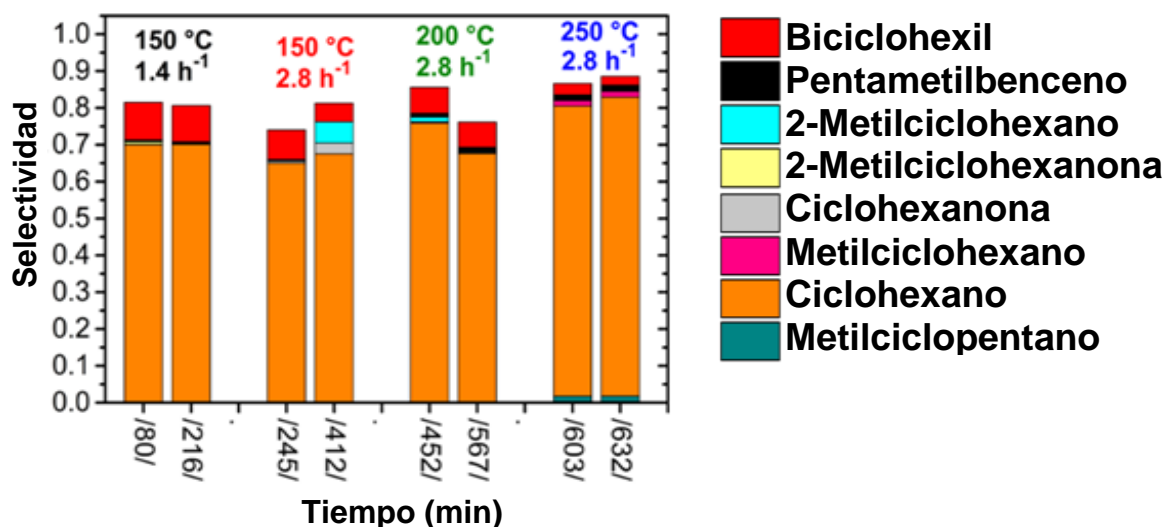


Figura 11. Comparación de la distribución de productos en la hidrodesoxigenación de fenol y anisol en función del tiempo, inicial, intermedio y final, de reacción sobre el catalizador 0.8Rh-HY-R. Condiciones de reacción: [1] 150 °C y 1.4 h⁻¹, [2] 150 °C y 2.8 h⁻¹, [3] 200 °C y 2.8 h⁻¹, [4] 250 °C y 1.4 h⁻¹.

En contraste con la hidrodesoxigenación del guayacol, la HDO de la mezcla fenol/anisol catalizada con 0.8Rh-HY-R, exhibió una mayor actividad, estabilidad y selectividad hacia productos desoxigenados, aún a menores temperaturas y mayores WSHV. Estas diferencias en la velocidad de desactivación y selectividad pueden interpretarse de dos maneras: a) el alcohol aromático y éter aromático se adsorben débilmente a la superficie del catalizador y actúan como precursores ineficientes de coque:^[16] y b) productos intermedios derivados de la transalquilación del guayacol, tales como el catecol, metilcatecoles, veratrol y metilguayacol envenenan a mayor grado los sitios activos metal-ácido sobre la superficie del catalizador.^[1,17]

4.7 Desactivación y regeneración

Evaluar el desempeño del catalizador regenerado es crítico para mejorar su tiempo de vida y reducir el costo total de operación. La evaluación catalítica se comparó entre el catalizador 0.8Rh-HY-R fresco y el regenerado a WSHV= 2.5 h⁻¹, 200°C, 40 bar de H₂ durante 9 h. Ciclos de regeneración 'reducción-oxidación-reducción' se llevaron a cabo a 350°C, 400°C y 350°C respectivamente, para eliminar coque y otros productos fuertemente adsorbidos del guayacol.

La **Figura 12a** ilustra el decaimiento en la conversión de 98.4% a 31.6% para el catalizador fresco después de 500 min; esto indicó que ocurre una desactivación

uniforme a lo largo del proceso de reacción. El decremento más notable de la selectividad hacia productos oxigenados se observó durante los primeros 80 min, 45.5% a 22.8%.

La **Figura 12b** muestra el desempeño del catalizador 0.8RH-HY-R regenerado, el cual exhibió un menor decaimiento en la conversión hasta 43.1% después de 475 min. Cabe señalar, que, al mismo tiempo de reacción, la ganancia en conversión para el catalizador regenerado fue aproximadamente de un 10% mayor con respecto a la conversión del catalizador fresco; sin embargo, después de 475 min de reacción, la cantidad de productos desoxigenados y mono-oxigenados fueron similares para ambos catalizadores.

El aumento en la conversión observado por el catalizador regenerado pudiera ser atribuido a un incremento en la mesoporosidad debido al tratamiento de regeneración, incrementando la difusión del guayacol y mejorando la accesibilidad a los sitios catalíticamente activos.^[18,19]

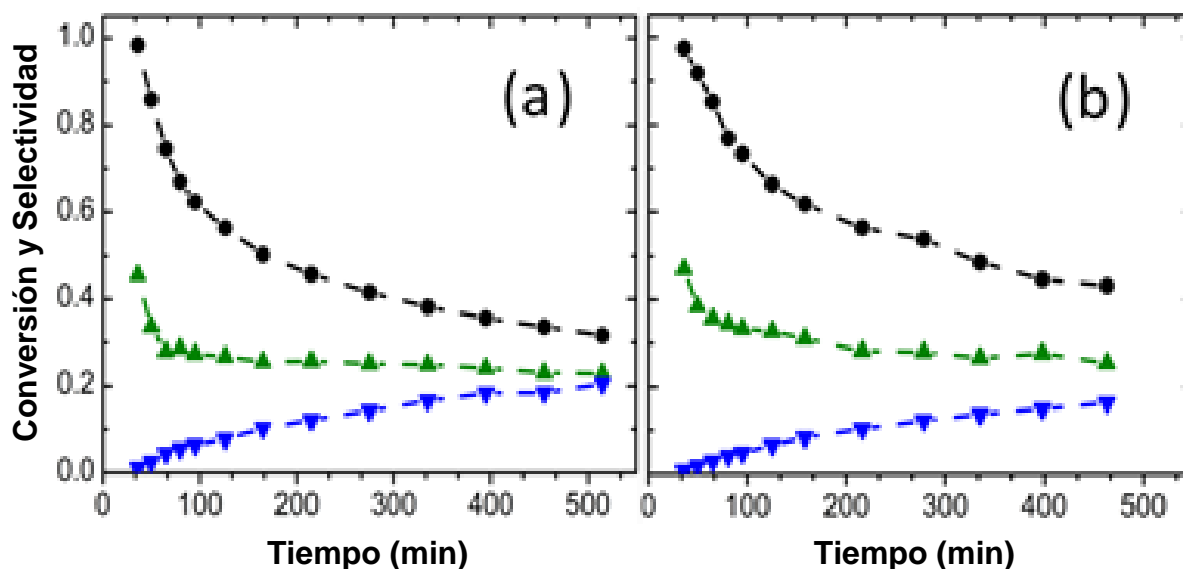


Figura 12. Evolución de la conversión de guayacol (●), selectividad hacia productos desoxigenados (▲) y productos oxigenados (▼) sobre el catalizador 0.8Rh-HY-R; (a) fresco y (b) regenerado en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: 250 °C y 2.5 h⁻¹.

La distribución de productos entre ambos catalizadores, fresco (barra izquierda) y regenerado (barra derecha), se muestran en la **Figura 13**. Al principio de la reacción no se observó una diferencia significativa en la selectividad de compuestos alifáticos, en donde el ciclohexano se muestra como el producto más abundante. Sin embargo, a tiempos prolongados, la selectividad hacia ciclohexano disminuyó mientras que la selectividad hacia ciclohexanona aumentó.

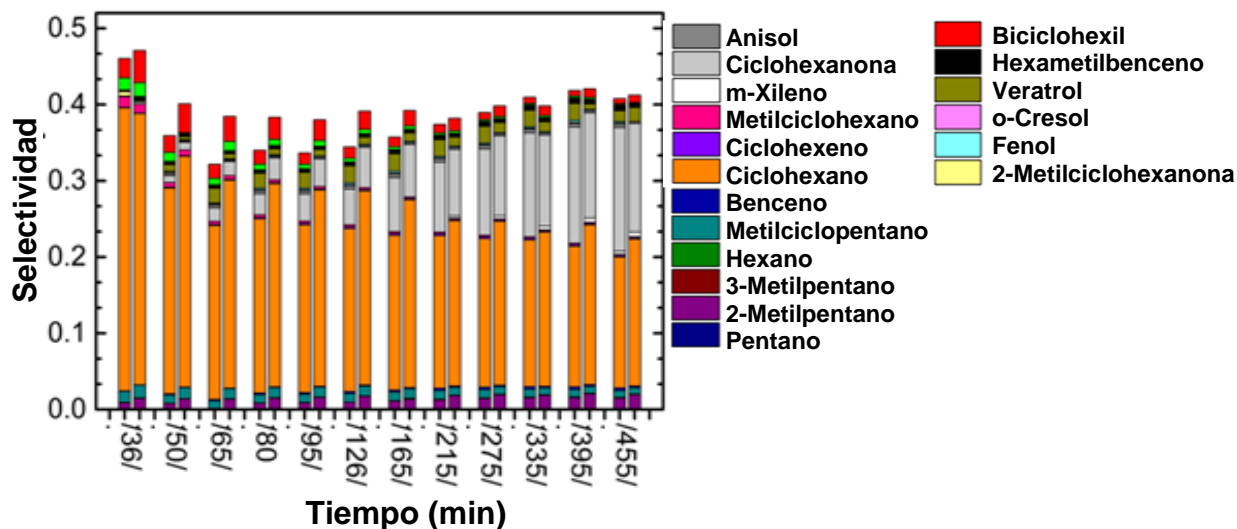


Figura 13. Comparación en la distribución de productos en la hidrogenación de guayacol sobre el catalizador 0.8Rh-HY-R fresco (barra izquierda) y regenerado (barra derecha) en función del tiempo de reacción; 250 °C y 2.5 h⁻¹.

Con base en los resultados, se podría descartar el sinterizado de las partículas de rodio por efecto de los tratamientos térmicos durante la etapa de regeneración debido a que el catalizador regenerado mostró mayor selectividad de ciclohexano en comparación con el catalizador fresco. Además, no se observó una disminución significativa en la capacidad de hidrogenación ni un incremento en la ruta de craqueo. Una importante observación de este estudio radica en la necesidad de regenerar ambas funciones catalíticas para recuperar la actividad inicial.

4.8 Síntesis y caracterización de los catalizadores Rh-HY

4.8.1 ICP-OES

En la **Tabla 1** se presenta la cantidad de Rh intercambiado en las zeolita HY y H β , determinados por ICP-OES. Para la muestra 0.8Rh-HY-IE, la cantidad de Rh fue de 0.86% en peso lo cual indica que no se intercambi6 el 20% del Rh presente en la soluci6n. Al duplicar la concentraci6n de Rh en la soluci6n, se aument6 el nivel de intercambio i6nico entre los protones de la zeolita y el complejo $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$; se logr6 obtener un catalizador con 1.11% en peso de Rh (1.1Rh-IE-HY). La capacidad limitada de intercambio i6nico de la muestra 1.1Rh-IE-HY puede explicarse por el hecho de que el complejo trivalente requiere tres sitios de intercambio i6nico cercanos en una secuencia Al-O-(Si-O)-Al para que el Rh se deposite en la superficie de la zeolita. La concentraci6n de estas secuencias es muy baja en la zeolitas ricas en silicio (Si/Al > 10). [20] La cantidad de Rh en 1.1Rh-HY fue 1.3 veces mayor que la cantidad de Rh en 0.8Rh-HY.

4.8.2 SEM-EDS

Rh, Si, Al y O fueron los 6nicos compuestos detectados en los an6lisis SEM-EDS. En la **Tabla 1** se presentan relaciones at6micas de Si/Al y Rh/Al para las muestras HY, HY-C, 0.8Rh-HY-R y 1.1Rh-HY-R. El an6lisis EDS para la zeolita HY, sin tratamiento t6rmico (HY), mostr6 valores cercanos a la relaci6n Si/Al reportada por el fabricante Zeolyst. Posterior a las etapas de s6ntesis (calcinci6n, intercambio i6nico, calcinci6n-reducci6n), la relaci6n Si/Al no mostr6 ning6n cambio significativo. Comparando los valores de Rh/Al entre los catalizadores con Rh, la cantidad de rodio en la muestra 1.1Rh-HY-R fue 1.5 veces mayor que la muestra 0.8Rh-HY-R.

Tabla 1. Peso de Rh y relaciones at6micas Si/Al and Rh/Al.

Sample	Rh[%wt] ^[a]	Si/Al ^[b]	Rh/Al ^[b]
HY	-	14.81	-
HY-C	-	14.28	-
0.8Rh-HY-R	0.86	12.65	-
		-	0.14
1.1Rh-HY-R	1.11	13.12	-
		-	0.21
ΔRh^c [%]	22.1		29.8

[a] Determinada por ICP-OES, [b] Determinada por EDS y

[c] Diferencia en la cantidad de Rh entre los catalizadores 0.8Rh-HY-R y 1.1 Rh-HY-R.

4.8.3 TGA/DTG

Las gráficas TGA/DTG para las muestras HY y Rh-HY-IE se muestran en la **Figura 14**. Inicialmente, para las muestras 0.8Rh-HY-IE y 1.1Rh-HY-IE se observó una pérdida de masa a temperaturas menores de 240 °C, lo cual se puede relacionar con la desorción de agua que estaba fuertemente enlazada sobre los sitios ácidos más fuertes, y a la liberación de los ligandos NH₃ más débiles en el complejo [Rh(NH₃)₅H₂O]⁺³. Posteriormente, la pérdida de masa entre 240 y 400°C, se asoció a la descomposición de ligandos NH₃ fuertes.^[21-24] El cambio de peso debido a la descomposición del precursor fue de 0.7%. Por otro lado, se puede apreciar que las curvas de la derivadas de pérdida de peso obtenidas para la zeolita HY mostraron una significativa pérdida de masa alrededor de 366 °C, la cual puede deberse debido al proceso de deshidroxilación.^[23,24] A alta temperatura, el área bajo la curva del perfil de la derivada de la pérdida de peso (%/C) fue mayor para la muestras 1.1Rh-HY-IE que para la muestra 0.8Rh-HY-IE. Esta diferencia indicó que fue posible incrementar la cantidad de rodio en la muestra HY-C en un 25.4%.

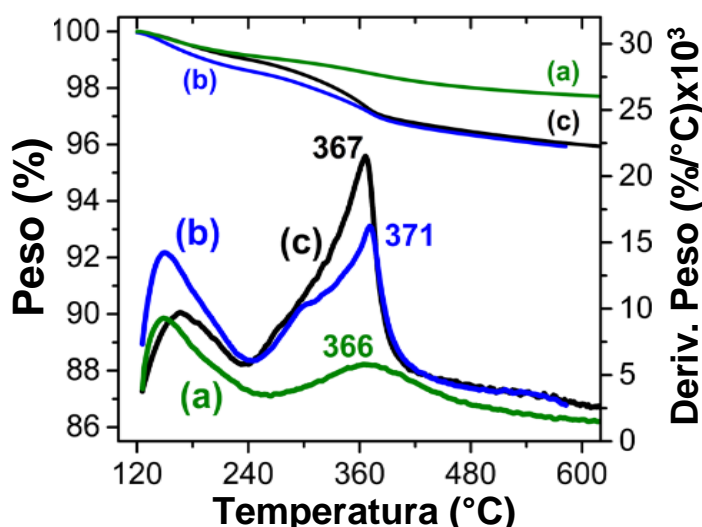


Figura 14. Perfiles de TGA/DTG para las muestras (a) HY, (b) 0.8Rh-HY-IE, y (c) 1.1Rh-HY-IE.

4.8.4 TPO

La **Figura 15** muestra el perfil de oxidación a temperatura programada (TPO) para el catalizador 0.8Rh-HY. Se registraron tres señales del análisis por TPO: dos picos a 263 y 302°C, y un pico adicional bien definido a 357°C. Estos podrían estar relacionado al proceso de oxidación paso a paso de los ligandos NH₃ del complejo [Rh(NH₃)₅H₂O]⁺³.^[22,24] Posterior a 357 °C, se observó una inversión drástica de la señal TCD, la cual alcanzó un mínimo a 386°C. Finalmente, la señal se estabilizó después de 450°C. El súbito decaimiento de la señal puede estar asociado con la producción de

gases N_2 , NO , N_2O , y H_2 de una completa descomposición del aminocomplejo de Rh que no pueden ser adsorbidos por la trampa de sílice y fueron detectados por TCD. De acuerdo con varios autores,^[25,26] la producción de estos gases contribuye a un proceso de autoreducción de las especies Rh^{+3} hacia partículas de rodio metálico y Rh^+ . Posteriormente, estas últimas especies se oxidan y forman una mezcla de óxidos de Rh que son: ion rodil (RhO^+), dióxido de rodio (RhO_2) y sesquióxido de rodio (Rh_2O_3). En comparación con los resultados por TGA, los perfiles TPO confirmaron que la pérdida de peso tiene mayor relación con el proceso de oxidación del complejo.

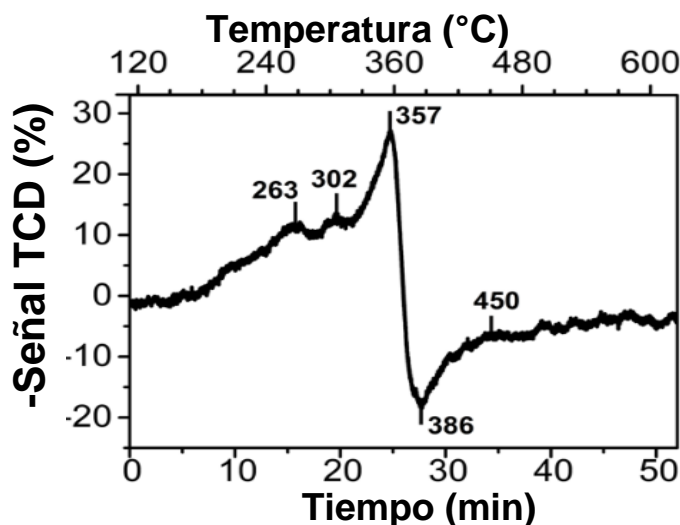


Figura 15. TPO del catalizador 0.8Rh-HY-IE.

4.8.5 TPR

Para investigar la temperatura de formación de las partículas de rodio metálico, se llevaron a cabo los experimentos por TPR. La **Figura 16** muestra los perfiles TPR para la muestra 0.8Rh-HY-IE calcinada a $300^{\circ}C$ (0.8Rh-HY-C300) y a $400^{\circ}C$ (0.8Rh-HY-C400). También se muestra un experimento TPR para la muestra HY-C, no mostró ningún pico que indique el consumo de hidrógeno. Para la muestra Rh-HY-C300, se lograron distinguir dos picos; un pico prominente a $90^{\circ}C$ con un máximo a $150^{\circ}C$ y un pico pequeño y ancho alrededor de $315^{\circ}C$. Al calcinarse a $300^{\circ}C$, una significativa fracción de ligandos NH_3 pudo permanecer en el complejo de Rh; la reducción de picos podría ser atribuida a la reducción de especies y RhO_2 .^[27] La calcinación de la muestra 0.8Rh-HY-IE, a $400^{\circ}C$, llevó a la descomposición de las especies $Rh(NH_3)_x$ y la conversión de especies RhO_2 a Rh_2O_3 .^[25] El sesquióxido de rodio se puede reducir por debajo de $30-50^{\circ}C$ para formar partículas metálicas. Considerando que la temperatura al inicio de los experimentos TPR fue de $40^{\circ}C$, esto podría explicar la ausencia de picos con una reducción intensa. Después de $360^{\circ}C$, las muestras Rh-HY-C300 y Rh-HY-C400, no

mostraron picos significativos de reducción, sugiriendo que no se forman cationes Rh^{+3} en la caja sodalita. [26]

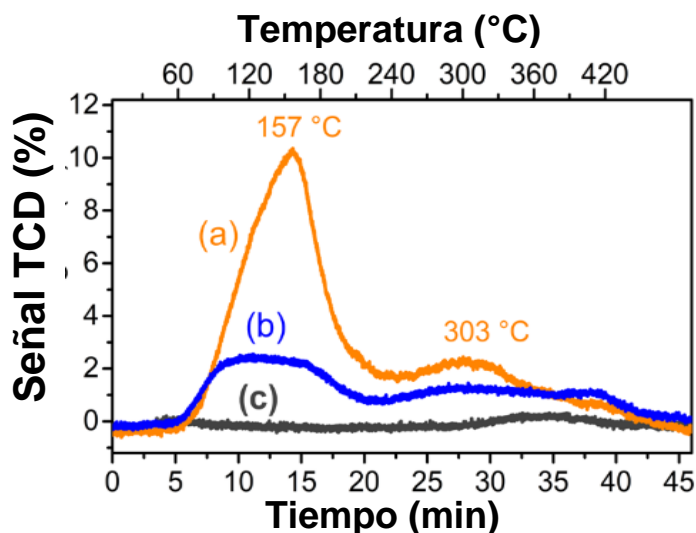


Figura 16. TPR- H_2 del catalizador 0.8Rh-HY-IE calcinado a (a) 300 °C, 0.8Rh-HY-C30 y (b) 400 °C, 0.8Rh-HY-C400. (c) TPR de la muestra HY-C.

4.8.6 XRD

En la **Figura 17** se muestran los primeros cuatro picos normalizados de XRD para HY, HY-C, 0.8Rh-HY-IE, y 0.8R-HY-R que son asignados a los planos cristalinos [111], [220], [311] y [331]. El parámetro de celda y el promedio del tamaño de cristal se muestran en la **Tabla 2**. Las muestras HY (Zeolyst) muestran las primeras cuatro reflexiones a valores 2θ de 6.3076, 10.3090, 12.0851, y 15.9028. Después de la calcinación a 400°C de la muestra HY, HY-C, las posiciones de los picos se desplazaron a menores valores de 2θ : 6.2464, 10.2478, 12.0239, y 15.8416 en conjunto con un incremento en la intensidad de los picos. Después del intercambio del rodio con la muestra HY-C, 0.8Rh-HY-IE, los picos de difracción presentaron un ligero desplazamiento hacia mayores valores 2θ de 6.2667, 10.2682, 12.0443, y 15.8619, con menores intensidades de difracción. Finalmente, la zeolita de intercambio de rodio calcinada y reducida, 0.8Rh-HY-R, llevó a un incremento significativo de las intensidades de los picos de difracción y a valores cercanos 2θ con los valores de ángulo de difracción de la muestra HY-C.

Independientemente del paso de síntesis, la posición y la intensidad de la difracción de picos para todas las muestras mostraron ser isoestructurales con aquellas correspondientes a la fase cúbica de la zeolita Y (PDF 079-4536). La única diferencia mínima entre los patrones XDR es el ancho de pico entre las muestras HY-C y 0.8Rh-HY-R, el cual está asociado con los diferentes tamaños de los cristales. Los datos de la **Tabla 2** indicaron que los parámetros de la celda cúbica no se modificaron por ninguno

de los tratamientos térmicos ni por la adición de Rh. Sin embargo, existe una reducción significativa en el tamaño del cristal después de la adición de rodio. Debido a la baja carga o alta dispersión del metal, no se observaron picos de difracción para las cristales de Rh, i.e, tamaño de partícula <5 nm.^[28]

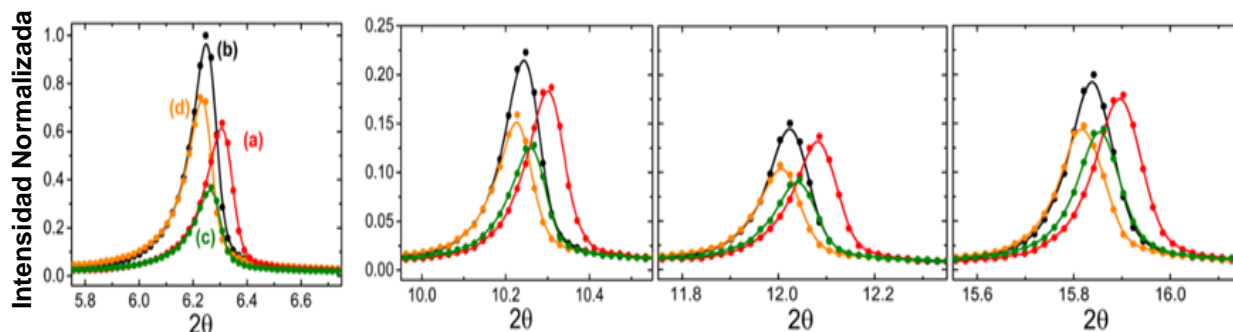


Figura 17. Primeros cuatro picos de reflexión normalizados de las muestras (a) HY, (b) HY-C, (c) 0.8Rh-HY-IE y (d) 0.8Rh-HY-R en función del ángulo 2θ .

Tabla 2. Parámetro de red y tamaño promedio de cristal de las muestras HY, HY-C, 0.8Rh-HY-IE y 0.8Rh-HY-R.

Sample	Lattice parameter a (Å) ^[a]	Average crystallite size (nm) ^[a]
HY	24.3186 {7}	144 {2}
HY-C	24.3157{6}	144 {1}
0.8Rh-HY-IE	24.3170 {10}	117 {2}
0.8Rh-HY-R	24.3190{10}	114 {1}

[a] Desviación estándar, { }, mostrado en el último dígito, la cual corresponde al refinamiento de parámetros Rietveld.

4.8.7 Fisisorción de N₂

La **Figura 18** muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras HY-C y 0.8Rh-HY-R. La muestra HY-C mostró una isoterma tipo I con una histéresis tipo H4, de acuerdo con la clasificación IUPAC. La meseta de la isoterma en HY-C es característica de un microporo sólido y se observó la presencia de mesoporosidad que podría ser inducida por el proceso de calcinación. La adsorción limitada de N₂, después del valor inicial de los microporos, indicó una baja área de superficie externa/mesoporo.^[3] Por otra parte, después de la incorporación de Rh y del proceso de calcinación-reducción, el volumen adsorbido de N₂ incrementó y la histéresis se ensanchó, lo cual puede ser atribuido al incremento de la mesoporosidad.^[30] El perfil de N₂-fisisorción para 0.8Rh-HY-R correspondió a una isoterma tipo II pero conservó la histéresis tipo H4.

En la **Tabla 3 se muestran** los valores del área total superficial, volumen total de poro, diámetro de poro, área de superficie externa, área de superficie de microporo y volumen de microporo. La muestra 0.8Rh-HY-R exhibió un aumento en el área superficial en comparación con la muestra HY-C, sin embargo, el volumen de microporo y el área de superficie de microporo disminuyeron. Notablemente, los diámetros de poro de estos materiales fueron similares, indicando que no hubo colapso de la estructura faujasita.^[31,32] El incremento en el volumen de poro para la muestra 0.8Rh-HY-R sugiere que ocurrió un aumento de la mesoporsidad debido a la disolución del aluminio dentro de la estructura de la exposición de la solución ácida durante el intercambio iónico.

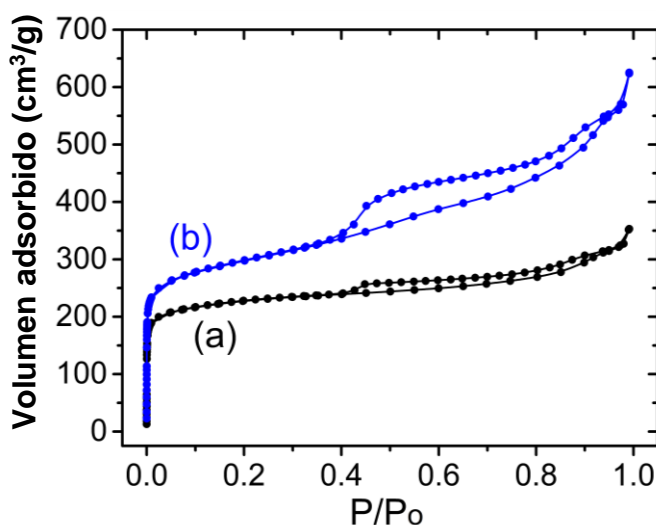


Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción a 77 K para las muestras (a) HY-C y (b) 0.8Rh-HY-R.

Tabla 3. Propiedades texturales de los materiales HY-C y 0.8Rh-HY.

Muestra	S ^[a]	S _μ ^[b]	S _{Ext} ^[c]	V _p ^[d]	V _μ ^[e]	D _p ^[f]
HY	680	755	109	0.45	0.31	0.84
0.8Rh-HY-R	931	457	473	0.81	0.25	0.86

[a] Área superficial (m²/g), [d] volumen de poro (cm³/g), y [f] diámetro de poro (nm) estimados por el método DFT.

[b] Área de microporo (m²/g), [c] área externa (m²/g), y [d] volumen de microporo (cm³/g) determinados por el método t-plot.

4.8.8 TPD-NH₃

Las pruebas NH₃-TPD permitieron evaluar la fuerza y distribución de los sitios ácidos en los catalizadores. En la **Figura 19** se muestran las curvas de NH₃-TPD para HY-C, y 0.8Rh-HY calcinado a 300 °C (0.8Rh-HY-C300-R ó 0.8Rh-HY-R) y 400°C (0.8Rh-HY-C400-R) seguido de la reducción a 410°C. Se analizó la muestra HY-C en

flujo de He puro para determinar la línea base. Las muestras mostraron una estructura de tipo zeolita acida HY. La curva de TPD para la zeolita HY-C mostró dos picos principales: uno alrededor de 220°C, seguido de otro pico alrededor 390°C. Después de la incorporación de Rh, ambas muestras exhibieron un incremento en la señal TCD sin cambio significativo en la forma de los perfiles de TPD. En comparación con la curva de TPD de la muestra 0.8Rh-HY-C400R-410, la muestra 0.8Rh-HY-C300-R410 mostró un ligero incremento en el pico alrededor de 220°C para. Por consiguiente, la muestras mostraron tener distribución de sitios ácidos de fuerza débil y media. La concentración de sitios ácidos para las muestras HY-C y 0.8Rh-HY-R se enlistan en la **Tabla 4**. La incorporación de Rh en la zeolita HY-C aumento la concentración de sitios ácidos específicos (por unidad de masa). En contraste, los valores de la concentración de los sitios ácidos intrínsecos por unidad de área fueron similares en comparación con la muestra HY-C. Por lo tanto, se sugiere que el aumento de la adsorción de NH₃ se debe a un aumento en la mesoporosidad y al área superficial; como se determinó mediante análisis de fisisorción de N₂.

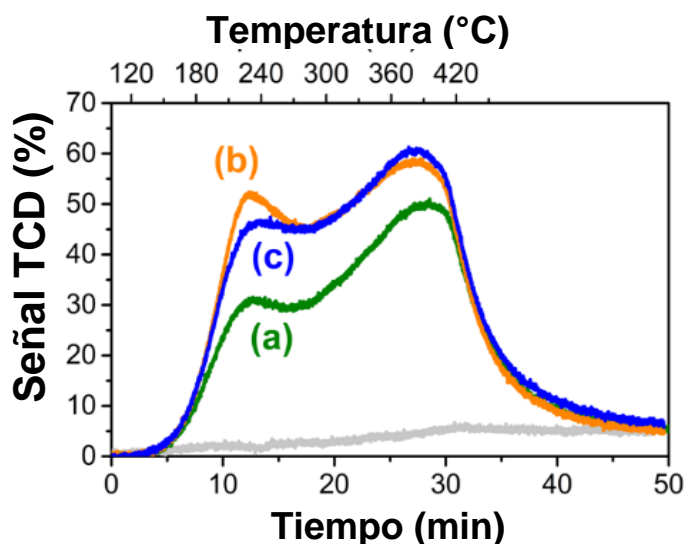


Figura 19. TPD-NH₃ para las muestras (a) HY-C, (b) 0.8Rh-HY-C300-R, y (c) 0.8Rh-HY-C400-R ó 0.8Rh-HY-R.

Tabla 4. Cantidad de NH₃ adsorbido para la muestras HY-C y 0.8Rh-HY-C400-R muestras, determinadas por termogravimetría de NH₃ adsorbido (en peso) a 120 °C.

Catalizador	Cantidad total de NH ₃	
	[μmol/g]	[μmol/m ²]
HY-C	842	1.14
0.8Rh-HY-C400-R	1143	1.23

4.8.9 ^{27}Al MAS NMR

Los experimentos de ^{27}Al MAS NMR permitieron proporcionar información directa acerca del proceso de desaluminación que revela la extracción del aluminio dentro de la estructura (FAL, framework aluminium). La extracción de las especies FAL genera especies que pueden depositarse sobre la superficie de la zeolita (EFAL, extra-framework aluminium). En la **Figura 20** se presenta el espectro ^{27}Al MAS NMR de las muestras HY, HY-C y 0.8Rh-HY-R. Todas las muestras mostraron un pico ancho entre 57-60 ppm, atribuido a la especie FAL (Al^{IV}) distorsionadas, y un pico agudo cerca de 0 ppm, el cual puede ser asignado a EFAL (Al^{VI}) hexacoordinado.^[33,34] En comparación con las muestras HY-C y 0.8Rh-HY-R, la zeolita HY exhibió una mayor cantidad de especies FAL (58.2 ppm) y una menor presencia de especies EFAL (-0.5 ppm). De hecho, la zeolita HY es una zeolita HY ultra estable, que fue resultado de un proceso de desaluminación realizado por el proveedor Zeloyst de una zeolita HY con baja relación Si/Al. Después de la calcinación de la muestra HY, se mostró un incremento agudo en la señal de EFAL a -0.23 ppm en relación con la disminución de la intensidad del pico FAL a 59.3 ppm. Finalmente, para la muestra 0.8Rh-HY-R, a 57.2 y -1.0 ppm, ambas señales FAL y EFAL mostraron un cambio mínimo en la intensidad de señal, sugiriendo un proceso adicional de desaluminación pero en menor grado. Adicionalmente, la muestra 0.8Rh-HY-R exhibió un ensanchamiento del pico característico de las especies tetraédricas, sugiriendo una transferencia de electrones de las partículas de rodio a los sitios FAL.

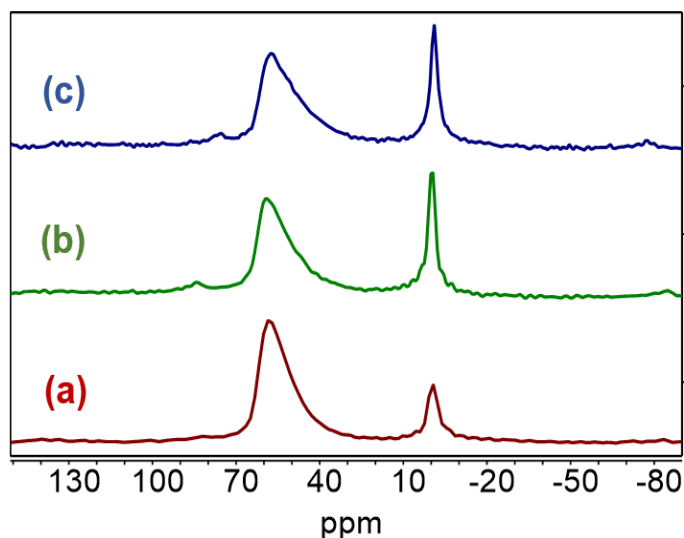


Figura 20. Espectro ^{27}Al -MAS NMR para las muestras (a) HY, (b) HY-C y (c) 0.8Rh-HY-R.

4.8.10 TEM

En la **figura 21** se muestran las micrografías electrónicas de varias regiones locales del catalizador 0.8Rh-HY. Las manchas negras con mayor contraste se atribuyen a las partículas Rh. Las partículas de rodio en la zeolita HY son de forma casi esférica, y consisten principalmente en tamaños que varían entre 1 nm y 2 nm de diámetro, junto con algunas partículas más grandes con diámetros superiores a 2 nm. También se detectaron partículas con tamaños menores a 1 nm. La distribución del tamaño de partícula no fue posible determinarse debido a la oclusión de las partículas de rodio dentro de los canales de zeolita. Estos resultados indican que se pueden sintetizar nanopartículas de rodio pequeñas y bien dispersas en la superficie de la zeolita. [35,36]

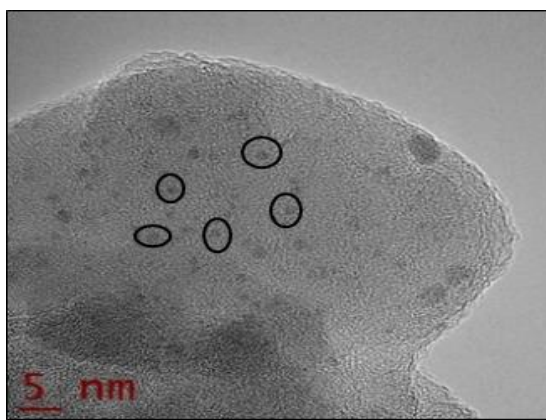


Figura 21. Imágenes TEM de la muestra 0.8Rh-HY-R. Los círculos negros indican algunas partículas de rodio.

4.8.11 XPS

La espectroscopia fotoelectrónica dilucidó tanto la cantidad como el estado de oxidación del rodio en la superficie de la zeolita. La **Figura 22** presenta la región Rh 3d para la zeolita 1.1Rh-HY, tanto para el catalizador reducido (a) como oxidado (b). Para ambas muestras, las señales fotoelectrónicas atribuidas a Rh 3d están bien descritas por un solo doblete con un curva Rh 3d_{5/2} centrada en 308.6 eV y en 309.6 eV para la muestra reducida y la muestra oxidada, respectivamente. La región Si 2p dio como resultado que las características de Si 2p_{3/2} encajaran con picos centrados en 103.5 eV para ambas muestras. Es importante destacar que la posición energética de las características de Rh 3d es característica del rodio en el estado de oxidación 3+.^[37,38] Aun cuando el catión Rh⁴⁺ ha sido implicado en algunos estudios de catalizadores, excluimos la posibilidad de Rh⁴⁺ debido a las altas temperaturas de reducción y de oxidación como se muestra en los resultados de TPR anteriores.

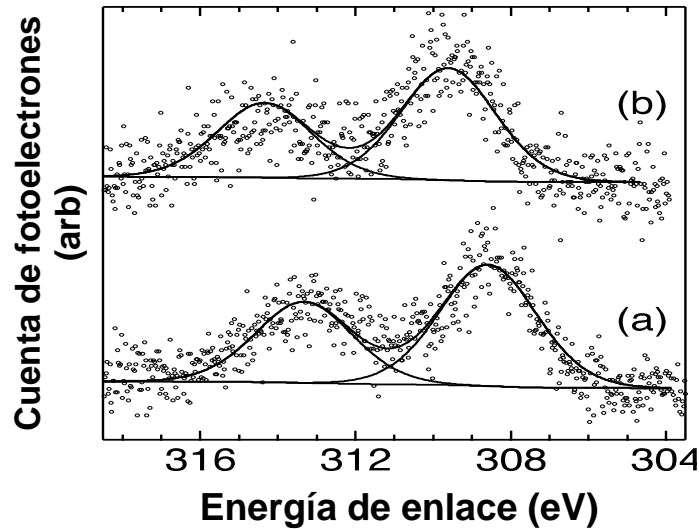


Figura 22. Región representativa de Rh 3d del espectro fotoelectrónico para los materiales (a) 1.2Rh-HY-R y (b) 1.2Rh-HY-C400. Ajustes de las respectivas regiones 308.6 eV and 309.6 eV, indicaron la presencia de especies Rh^{3+} para ambos materiales.

Por medio de un modelo de superposición se cuantificó la cobertura de Rh en las estructuras de zeolita HY.^[39] La ecuación 1 presenta un modelo para la relación determinada experimentalmente de áreas de pico fotoelectrónico de rodio ($I_{\text{Rh } 3d}$) a silicio ($I_{\text{Si } 2p}$). En la ecuación 1, los factores de sensibilidad específicos del instrumento son $\text{SF}_{\text{Rh } 3d} = 4.107$ y $\text{SF}_{\text{Si } 2p} = 0.283$, cuando $\rho_{\text{Rh } 3d} = 72.6$ átomos nm^{-3} basados en una densidad volumétrica de 12.6 g cm^{-3} y $\rho_{\text{Si } 2p} = 22.3$ átomos basados en nm^3 en una densidad volumétrica de zeolita de 2.22 g cm^{-3} que se compone principalmente de SiO_2 . Dentro de los términos exponenciales, se empleó $d_{\text{Rh}} = 0.21 \text{ nm}$ basado en un volumen cúbico equivalente a un diámetro atómico de rodio de 0.268 nm y un ángulo de recolección de fotoelectrones $\theta = 45^\circ$. Desafortunadamente, no existen valores de atenuación de longitud de electrones experimentales para fotoelectrones de energías no tradicionales. Empleamos valores experimentales inelásticos de recorrido libre medio a través de rodio para fotoelectrones de 1178 eV $\lambda_{\text{Rh}} = 1.6 \text{ nm}$ y fotoelectrones de 1383 eV para $\lambda_{\text{Si}} = 1.8 \text{ nm}$.^[40] A partir de este modelo y valores, las soluciones numéricas para una monocapa uniforme de átomos de Rh cuando $\Phi = 1$, produce relaciones $I_{\text{Rh } 3d}/I_{\text{Si } 2p} = 9.93$. Cuando $I_{\text{Rh } 3d}/I_{\text{Si } 2p} = 0.101$ para los datos en la Fig. 22a y 0.094 para los datos en la Fig. 22b, la ecuación 1 determina una cobertura $\Phi \approx 0.01$ que concuerda con la cantidad de rodio en %peso de 1.11% , determinada por la técnica ICP.

Bibliografía

- [1] A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J. P. Gilson, F. Maugé, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15661–15670.
- [2] T. Prasomsri, A. T. To, S. Crossley, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *106*, 204–211.
- [3] I. Graça, I., J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, H. S. Cerqueira, M. B. B. de Almeida, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *101*, 613–621.
- [4] T. Nimmanwudipong, R. C. Runnebaum, K. Tay, D. E. Block, B. C. Gates, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1072–1078.
- [5] L. García, G. Giannetto, M. R. Goldwasser, M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 121–123.
- [6] D. Ariyani, K. D. Nugrahaningtyas, E. Heraldly, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *333*, 012058.
- [7] H. Shafaghat, P. S. Rezaei, W. M. A. W. Daud, *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *35*, 268–276.
- [8] J. Feng, C. Y. Hse, Z. Yang, K. Wang, J. Jiang, J. Xu, *Appl. Catal. A* **2017**, *542*, 163–173.
- [9] M. Ferrari, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *J. Catal.* **2001**, *198*, 47–55.
- [10] C. A. A. Monteiro, D. Costa, J. L. Zotin, D. Cardoso, *Fuel* **2015**, *160*, 71–79.
- [11] L. Nie, B. Peng, X. Zhu, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1064–1074.
- [12] H. W. Lee, B. R. Jun, H. Kim, D. H. Kim, J. K. Jeon, S.H. Park, C. H. Ko, T. W. Kim, Y. K. Park, *Energy* **2015**, *81*, 33–40.
- [13] J. Zhang, B. Fidalgo, D. Shen, X. Zhang, S. Gu, *Mol. Catal.* **2018**, *454*, 30–37.
- [14] J. Zhang, B. Fidalgo, D. Shen, X. Zhang, S. Gu, *Chem. Eng. J.* **2017**, *336*, 211–222.
- [15] T. N. Phan, Y. K. Park, I. G. Lee, C. H. Ko, *Appl. Catal. A* **2017**, *544*, 84–93.
- [16] J. Zhang, B. Fidalgo, D. Shen, R. Xiao, S. Gu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *122*, 323–331.
- [17] G. S. Foo, A. K. Rogers, M. M. Yung, C. Sievers, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1292–1307.
- [18] J. S. Lin, J. J. Wang, J. S. Wang, I. Wang, R. J. Balasamy, A. Aitani, S. Al-Khattaf, T. C. Tsai, *J. Catal.* **2013**, *300*, 81–90.
- [19] M. Heuchel, C. Dörr, R. Boldushevskii, S. Lang, E. Klemm, Y. Traa, *Appl. Catal. A* **2018**, *553*, 91–106.
- [20] J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2012**, *54*, 135–223.
- [21] A. C. M. Van Den Broek, J. Van Grondelle, R. A. Van Santen, *J. Catal.* **1997**, *167*, 417–424.
- [22] D. Exner, N. Jaeger, K. Möller, G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **1982**, *78*, 3537–3544.
- [23] G. Schulz-Ekloff, N. Jaeger, *Catal. Today* **1988**, *3*, 459–466.
- [24] S. T. Homeyer, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1989**, *117*, 91–101
- [25] V. Schunemann, B. Adelman, W. M. H. Sachtier, *Catal. Lett.* **1994**, *27*, 259–265.
- [26] D. C Tomczak, G. D. Lei, V. Schünemann, H. Treviño, W. M. H. Sachtler, *Microporous Mater.* **1996**, *5*, 263–278.
- [27] D. C. Tomczak, V. L. Zholobenko, H. Treviño, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 893–900.

- [28] A.T. To, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2015**, 329, 57–68.
- [29] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1059–1073.
- [30] N. Linares, A. Sachse, E. Serrano, A. Grau-Atienza, E. D. O. Jardim, J. Silvestre-Albero, M. A. L. Cordeiro, F. Fauth, G. Beobide, O. Castillo, García-Martínez, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 8971–8979.
- [31] J. García-Martínez, C. Xiao, K. A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes, *ChemCatChem* **2014**, 6, 3110– 3115 .
- [32] D. Mehlhorn, J. Rodriguez, T. Cacciaguerra, R. D. Andrei, C. Cammarano, F. Guenneau, A. Gedeon, B. Coasne , M. Thomme, D. Minoux, C. Aquino, J. P. Dath, F. Fajula, A. Galarneau, *Langmuir* **2018**, 34, 11414-11423.
- [33] Z. Yu, A. Zheng, Q. Wang, L. Chen, J. Xu, J. P. Amoureux, F. Deng, *Angew. Chem., Int.* **2010**, 49, 8657–8661.
- [34] X. Yi, K. Liu, W. Chen, J. Li, S. Xu, C. Li, Y. Xiao, H. Liu, X. Guo, S. B. Liu, A. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10764-10774.
- [35] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2660–2669.
- [36] M. Hellinger, S. Baier, P. Mortensen, W. Kleist, A. Jensen, J. D. Grunwaldt, *Catalysts* **2015**, 5, 1152–1166.
- [37] V, Kiran, T. Ravikumar, N. T. Kalyanasundaram, S. Krishnamurty, A. K. Shukla, S. Sampath, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, 1201–1208.
- [38] A. B. Kroner, M. A. Newton, M. Tromp, A. E. Russell, A. J. Dent, J. Evans, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 3606–3617.
- [39] W. Gao, K. Zielinski, B, N, Drury, A. D. Carl, R. L. Grimm, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 17882-17894.
- [40] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17, 911–926.

Capítulo V

**Hidrodesoxigenación de guayacol,
fenol y anisol sobre Rh-H β**

5. Resultados y discusión

5.1 Hidrodesoxigenación de guayacol sobre zeolita H β

La **Figura 1** representa los resultados de la evolución de la conversión en función del tiempo de reacción (TOS, time on stream) en la HDO de guayacol sobre la zeolita H β . Con el fin de obtener información acerca de la reactividad de los sitios ácidos de la zeolita H β se evaluaron dos temperaturas de reacción, 250°C y 300°C, a WSHV = 1.0 h⁻¹.

La conversión de guayacol incrementó conforme la temperatura aumentó, sin embargo, al aumentar el WSHV la conversión disminuyó notoriamente. Inicialmente, a 250°C y 1.0 h⁻¹, se observó una desactivación progresiva de 90.3% hasta 63.4% durante los primeros 210 min de TOS. Después de 60 min, la conversión mostró un cambio abrupto en el perfil de desactivación disminuyendo a 42.2%. La conversión final a estas condiciones de reacción fue 37.9% después de 305 min. Consecutivamente, a 250 °C, se incrementó el flujo másico de guayacol a 2.0 h⁻¹ en donde la conversión disminuyó a 28.9% seguido de una desactivación menos pronunciada y aproximándose a una conversión de 19.3% a los 505 min. A 300°C, se observó un mayor consumo de guayacol con un máximo de conversión de 52.7%, y después de 90 min disminuyó a 46.5%. Finalmente, se disminuyó el WSHV a 1.0 h⁻¹ con lo cual se alcanzó una conversión alrededor de 45% en los primeros 60 min de tiempo de reacción y disminuyó a 42.2 después de 82 min. Por medio de la técnica de análisis GC-MS, se identificaron productos derivados de las diversas reacciones que involucra la ruta de desoxigenación completa, como son el benceno, tolueno, xileno, mesitileno e isodureno, junto con otros compuestos más pesados como los naftalenos alquilados y hexametilbenceno. También se identificaron productos de una incompleta desoxigenación del guayacol, tales como aniso, fenol, p-cresol, 3,5-xilenol y mesitol. El veratrol, metilguayacoles y metilcatecoles se observaron consistentes en las reacciones llevadas a cabo a las dos temperaturas, prevaleciendo como los productos principales.

Los incrementos de temperatura a 300°C resultaron en la formación de productos que son precursores de coque. Este tipo de coque son compuestos poliaromáticos que envenenaron los sitios ácidos y obstruyeron los microporos de la zeolita β lo cual disminuyó la formación de hidrocarburos, la actividad catalítica y el tiempo de vida útil. Estos resultados son consistentes con estudios similares que cuantifican la conversión de compuestos fenólicos (fenol, anisol y guayacol) sobre zeolitas ácidas y resalta la importancia de introducir una funcionalidad metálica para promover las reacciones de desoxigenación y mitigar la formación de productos secundarios responsables de la desactivación del catalizador. [1]

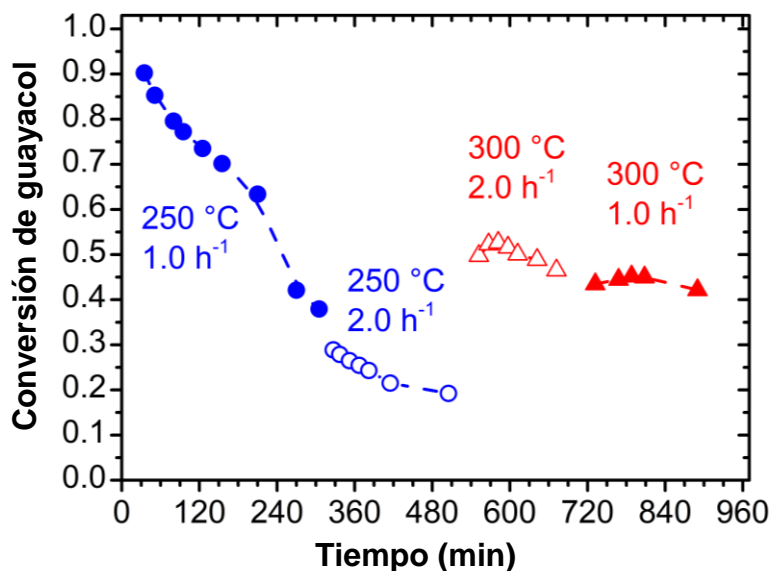


Figura 1. Conversión de guayacol sobre la zeolita H β a [1] (●) 250 °C y 1.0 h⁻¹, [2] (○) 250 °C y 2.0 h⁻¹, [3] (△) 300 °C y 2.0 h⁻¹, [4] (▲) 300 °C y 1.0 h⁻¹ en función del tiempo de reacción.

5.2 Hidrodesoxigenación de Guayacol sobre 0.7Rh-H β

En la **Figura 2** se muestran la conversión de guayacol, la suma de selectividades de productos HDO y la suma de selectividades de productos oxigenados para el catalizador 0.7Rh-H β -R en función de TOS, a 150 °C, 200 °C y 250 °C. Al inicio de la reacción, 150 °C, la conversión de guayacol disminuyó de manera inmediata de 99.9% a 39.1% durante la primeros 30 min y estabilizándose alrededor de 30.8% después de 275 min. Durante a estas condiciones de reacción, se detectó una disminución de la selectividad de compuestos desoxigenados de 10.5% a 5.7% en relación con un aumento de los compuestos oxigenados de 0.7% a 6.3%. La pérdida de selectividad hacia productos de HDO indican una fuerte adsorción de los compuestos fenólicos como guayacol y catecol. Este efecto puede bloquear los poros de la zeolita e imposibilitar la difusión del reactivo hacia a los sitios activos.

Notablemente, un incremento de la temperatura a 200°C mostró una máxima conversión de 95.7% y selectividad de productos de HDO de 24.1%. Luego de alcanzar un valor máximo de conversión, se mostró un decaimiento lineal a lo largo del tiempo de reacción mientras que la selectividad hacia productos HDO se estabilizó en 20.9% y la selectividad hacia productos mono-oxigenados aumentó continuamente hasta 10.1%, a los 269 min. A 250 °C, el catalizador Rh-H β mostró una conversión total y la selectividad hacia productos de HDO aumento más del doble que la conversión a 200°C, con un máximo a 68.8% y un mínimo de 57.7%. A esta temperatura, se observó la conversión estables a lo largo del TOS (300 min). Finalmente, un aumento del WSHV a 2.0 h⁻¹

disminuyó conversión de guayaacol de 87.2% a 78.8%, en 60 min. Durante este periodo de tiempo de reacción, se observó una selectividad hacia productos de HDO alrededor de 51% en relación con un ligero aumento de productos oxigenados 6.8%.

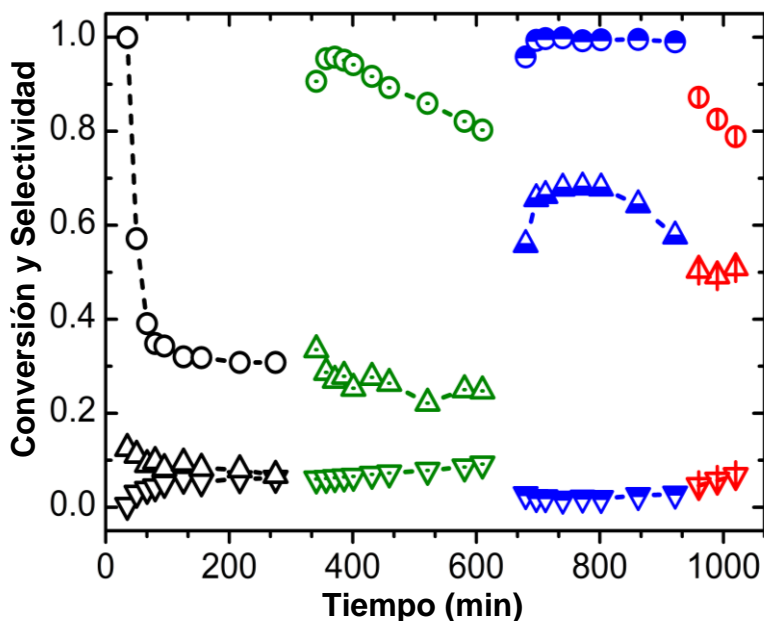


Figura 2. Evolución de la conversión de guayaacol (O), selectividad de productos desoxigenados (Δ) y selectividad de productos oxigenados (∇) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador 0.7Rh-H β -R. Condiciones de reacción: (O, Δ , ∇) 150 °C y 1.0 h $^{-1}$, (\odot , \triangle , ∇) 200 °C y 1.0 h $^{-1}$, y (\ominus , \triangle , ∇) 250 °C a 1.0 h $^{-1}$ y (\oplus , \blacktriangle , \blacktriangledown) 250 °C a 2.0 h $^{-1}$.

La Figura 3 muestra la distribución de productos en función del tiempo y temperatura. Los cambios de mayor importancia con respecto al aumento de temperatura se observaron en la selectividad hacia biciclohexil, metilciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano y ciclohexanona. A 250 °C, se observó la mayor selectividad hacia ciclohexano (39.3%) pero la selectividad disminuyó en función del tiempo, la conversión fue estable. Las rutas de alquilación e isomerización se incrementaron al aumentar la temperatura de reacción. El biciclohexil, un producto policíclico alifático de alto valor agregado se formó en el dominio de las condiciones de reacción. La alta relación de sitios Lewis y Brønsted de la zeolita β se ha relacionado con la formación de coque de alto peso molecular promoviendo la desactivación.

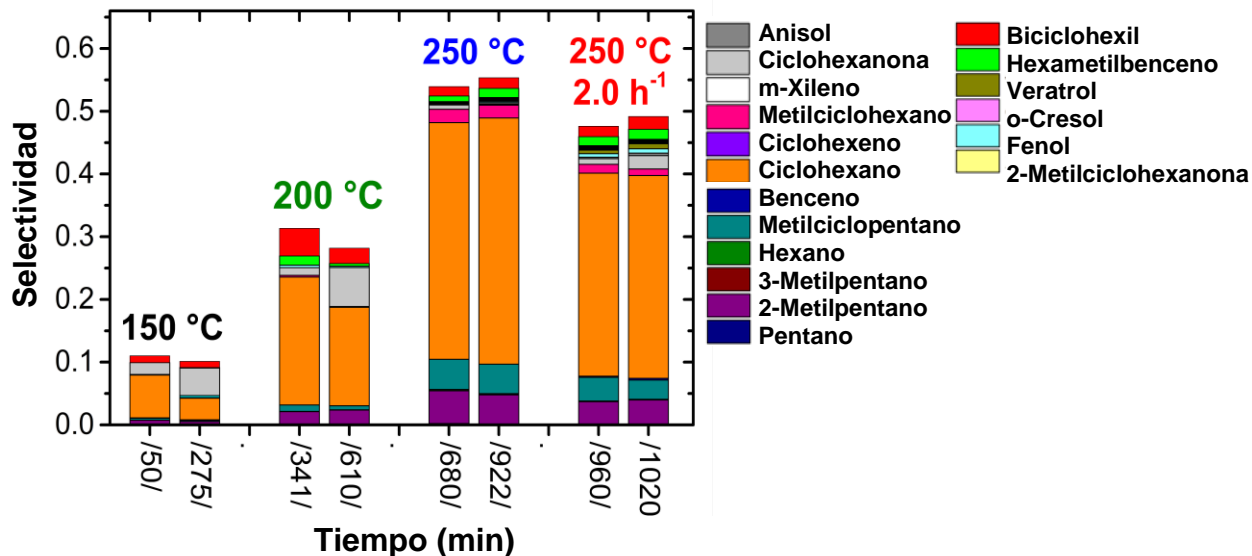


Figura 3. Comparación de la distribución de productos en la hidrogenación de guayacol sobre el catalizador 0.7Rh-H β -R a tiempos iniciales (izquierda) y finales (derecha) a [1] 150 °C, 200 °C y 250 °C, a 1.0 h⁻¹, y [2] 250 °C y 2.0 h⁻¹.

5.2.1 Regeneración de 0.7Rh-H β -R e hidrogenación de Guayacol

Con el fin de evaluar el impacto del coque en la desactivación del catalizador 0.7Rh-H β -R, se regeneró este catalizador y posteriormente se evaluó en la HDO de guayacol a 200 °C y 1.0 h⁻¹. Las condiciones de regeneración se eligieron dentro de los límites en los que se sintetizó y activó el catalizador. Las etapas son las siguientes: (I) tratamiento en H₂ a 350 °C y (II) tratamiento en H₂ a 350 °C seguido de calcinación a 400 °C en aire y una subsecuente reducción en H₂ a 350 °C.

La **Figura R-A** muestra la HDO de guayacol sobre 0.7Rh-H β -R posterior al tratamiento con H₂. Por medio de la regeneración a 350 °C no fue posible alcanzar el comportamiento inicial en la conversión de guayacol. La conversión de guayacol disminuyó desde 75.0% hasta 52.2%, sin mostrar estabilidad aparente. La selectividad hacia compuestos de HDO se mantuvo estable alrededor de 26% en todo el tiempo de reacción en conjunto con un ligero incremento lineal de la selectividad de compuestos oxigenados de 2.0% a 6.1%. La diferencia en la conversión inicial entre las dos reacciones, fresco y regenerado sugiere que no fue posible eliminar el efecto global de envenenamiento por coque sobre la actividad del catalizador.⁶

La **figura R-B** muestra la evolución de la HDO de guayacol sobre el catalizador 0.7Rh-H β -R, después del tratamiento H₂-Aire-H₂. Notablemente, el tratamiento en aire permitió una regeneración total del catalizador en donde se obtuvo una conversión completa y estable del guayacol durante el TOS. Así mismo, se mostró un aumento significativo en la selectividad de productos de HDO del 30% con respecto al último valor

observado con el catalizador fresco, 20.9%. En el transcurso de la reacción esta selectividad disminuyó de 52.6% a 44.2% en 240 min. Esto indica que únicamente con aire es posible regenerar la actividad del catalizador por deposición de coque; generado previamente a 250 °C. La diferencia de la conversión entre el catalizador fresco y el catalizador regenerado, a 200 °C, sugiere un efecto previo de envenenamiento a 150 °C por adsorción del guayacol y sus derivados como catecol y veratrol.

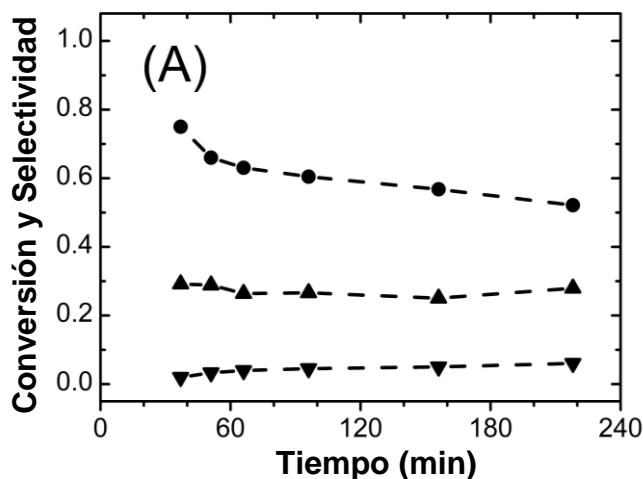


Figura R-A. Conversión de guayacol en función del tiempo sobre el catalizador 0.7Rh-H β -R “regenerado” con H₂. (●) Conversión de guayacol, (▲) selectividad de productos desoxigenados, y (▼) selectividad de productos oxigenados. Condiciones de reacción: 200 °C y 1.0 h⁻¹.

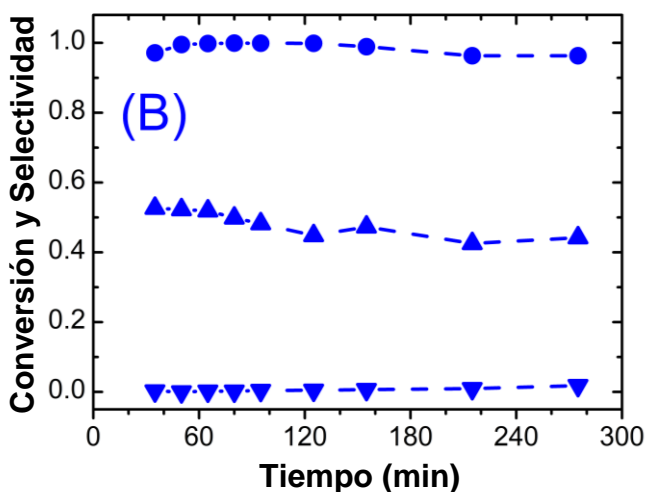


Figura R-B. Conversión de guayacol en función del tiempo sobre el catalizador 0.7Rh-H β -R “regenerado” con H₂-Aire-H₂. (●) Conversión de guayacol, (▲) selectividad de productos desoxigenados, y (▼) selectividad de productos oxigenados. Condiciones de reacción: 200 °C y 1.0 h⁻¹.

En la **figura R-C**, se muestra una comparación de la distribución de productos entre los diferentes tratamiento de regeneración. Al inicio de la reacción, con el tratamiento en H₂, se recuperó la selectividad de ciclohexano (con mínimas cantidades de ciclohexanona). Sin embargo, en el transcurso del tiempo de reacción, la selectividad hacia ciclohexano disminuyó en relación con el aumento de ciclohexanona y biciclohexil. Notablemente, con el tratamiento con aire se observó un incremento en la selectividad hacia ciclohexano (29.4) y biciclohexil (8.3) con una estabilidad a la largo del tiempo de reacción.

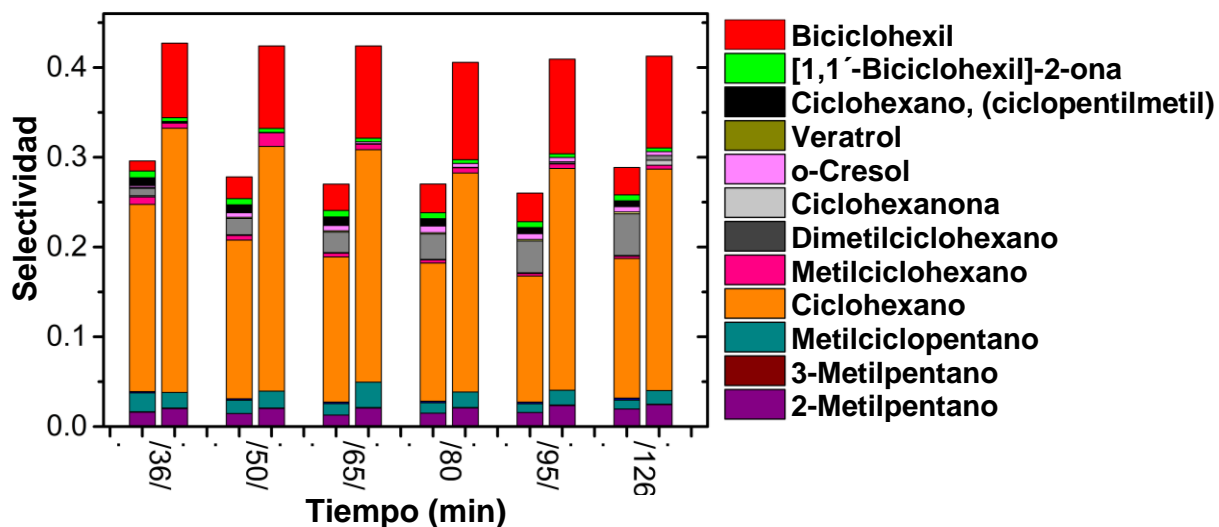


Figura R-C. Comparación en la distribución de productos en la hidrodeseoxigenación de guayacol entre el catalizador 0.7Rh-H β -R regenerado con H₂ (izquierda) ó H₂-Aire-H₂ (derecha). Condiciones de reacción 200 °C, 1.0 h⁻¹.

5.3 Efecto del WSHV en la hidrodeseoxigenación de guayacol.

En la **figura 4** se presentan la conversión y selectividades del catalizador 0.7Rh-H β -R en la HDO de guayacol a 250°C y dos WSHV=1.1 h⁻¹ and 2.2 h⁻¹. Al inicio, a WSHV=1.1 h⁻¹, el catalizador 0.7Rh-H β -R mostró una conversión completa y estable por 289 min; la selectividad total hacia productos desoxigenados fue disminuyendo paulatinamente. En contraste, un incremento en la espacio velocidad a 2.2 h⁻¹, llevó a una desactivación progresiva lineal sin alcanzar un estabilidad aparente y en paralelo con una acumulación progresiva del total de compuestos oxigenados. La conversión final y la selectividad hacia productos desoxigenados a 1.1 h⁻¹ fueron 99.8% y 58.9%, respectivamente. Al incrementar el WSHV a 2.2 h⁻¹, durante 300 min de TOS, resultó en una caída en la conversión final hasta 68.6% y un decaimiento en la selectividad hacia productos desoxigenados hasta 31.3%

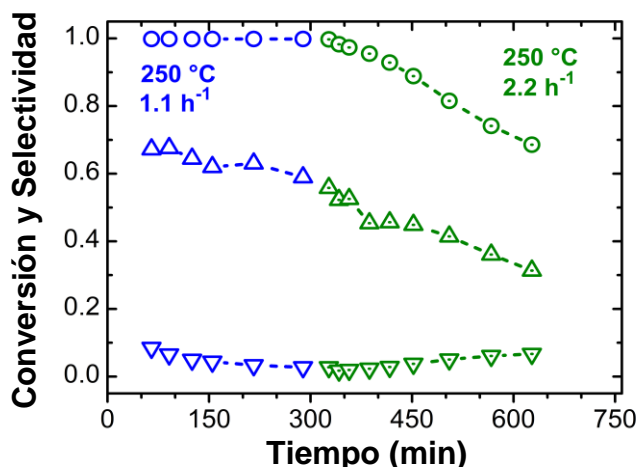


Figura 4. Hidrodesoxigenación de guayacol sobre el catalizador $0.7Rh-H\beta-R$ a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ con dos WSHV = 1.1 h^{-1} (○, △, ▽) y 2.2 h^{-1} (⊙, ⊕, ▽). Conversión (○), selectividad hacia productos desoxigenados (△) y productos oxigenados (▽).

La Figura 5 muestra la distribución de productos de la conversión de guayacol en función al tiempo de reacción inicial, medio y final a WSHV de 1.1 h^{-1} y 2.2 h^{-1} . A 1.1 h^{-1} , la selectividad de metilciclopentano, ciclohexeno, ciclohexano, metilciclohexano y biciclohexil y ciclohexano-(ciclopentilmetil) disminuyeron entre 30 min y 289 min. El decaimiento de productos de isómeros y alquilados libres de oxígeno, sugiere una disminución en la actividad de sitios ácidos, la cual es consistente con la pérdida de sitios ácidos fuertes.^[3] Después de 289 min, un cambio en la velocidad espacial a 2.2 h^{-1} , mostró un decremento continuo en la formación de metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano.

La selectividad del producto desoxigenado más abundante, el ciclohexano, disminuyó a 23.6% después de 627 min de tiempo de reacción. Junto con los productos oxigenados, la selectividad hacia ciclohexanona y [1,1'-biciclohexil]-2-one alcanzaron un valor del 2.8% y 2.2%. El incremento en la selectividad de ciclohexanona en función del tiempo sugirió el efecto del recubrimiento de los sitios metálicos por coque que conlleva a una menor relación de sitios metálicos/ácidos.^[6]

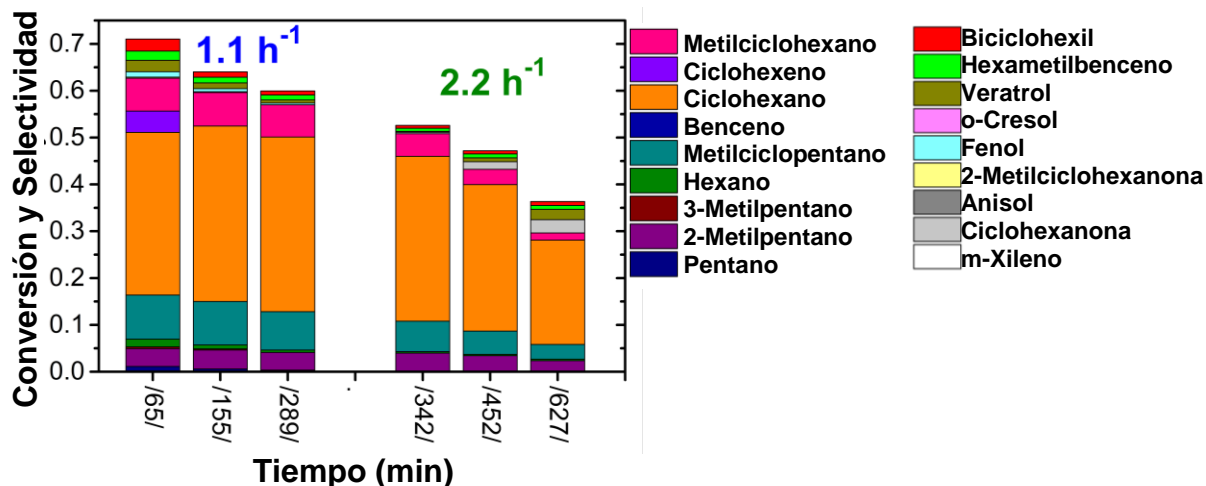


Figura 5. Distribución de productos en la hidrogenación de guayacol sobre el catalizador 0.7Rh-H β -R en función de los tiempos de reacción, inicial, intermedio y final, a velocidades espaciales específicas de 1.1 h⁻¹ y 2.2 h⁻¹. T = 250 °C.

5.4 Efecto de la cantidad de Rh en la HDO de guayacol

Con el objetivo de estudiar el efecto de la relación de sitios metálicos/ácidos en el proceso de HDO del guayacol, se agregó una mayor cantidad de Rh (0.94% en peso) sobre la zeolita H β . En la **Figura 6** se muestran la conversión y selectividad en función del tiempo de reacción, a 150 °C, 200 °C y 250 °C con 1.0 h⁻¹. A 150 °C, el catalizador 0.9Rh-H β -R mostró un 20% más de conversión en comparación con el catalizador de menor contenido metálico, 0.7Rh-H β -R. Además, se observó que ambos catalizadores exhiben un perfil de desactivación similar, en donde el catalizador 0.9Rh-H β -R mostró una menor desactivación (conversión del 51.6%).

Cuando la temperatura se incrementó a 200°C, se incrementó la conversión a un valor máximo de 99.5% manteniéndose estable durante 235 min de tiempo de reacción. La selectividad hacia compuestos desoxigenados aumentó a 52.1% mientras que la selectividad hacia compuestos oxigenados disminuyó a 4.9%, en donde se minimizaron los efectos de desactivación.

A 250 °C, se observó en una completa conversión completa con una selectividad alrededor de 86.2% hacia productos desoxigenados. Finalmente, un cambio en la velocidad másica de alimentación de guayacol, a 2.0 h⁻¹, no mostró cambios en la conversión de guayacol. La selectividad hacia compuestos desoxigenados disminuyó, pero se mantuvo alrededor de 67%, después de 128 min.

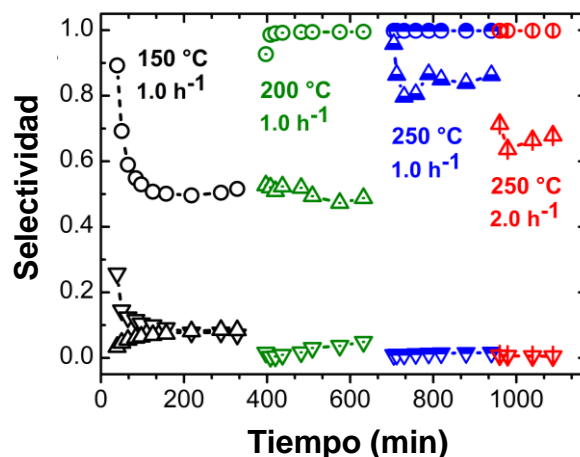


Figura 6. Evolución de la conversión de guayacol (O), selectividad de productos desoxigenados (Δ) y selectividad de productos oxigenados (▽) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador 0.9Rh-Hβ-R. Condiciones de reacción: (O, Δ, ▽) 150 °C y 1.0 h⁻¹, (⊙, △, ▽) 200 °C y 1.0 h⁻¹, (⊕, ▲, ▾) 250 °C a 1.0 h⁻¹ y (⊖, △, ▽) 250 °C a 2.0 h⁻¹.

En la **Figura 7** se muestra la distribución de productos para el catalizador Rh con 0.94 % en peso. Al inicio, a 150 °C y después de 50 min, solamente se detectaron como productos ciclohexano, biciclohexil, ciclohexanona y metoxiciclohexanona. La selectividad hacia ciclohexano disminuyó de 11.1% a 4.6% después de 328 min mientras la selectividad hacia ciclohexanona aumentó a 4.3%. La aparición de metoxiciclohexona apunta hacia una capacidad limitada de hidrogenación y de desmetoxilación de los sitios metálicos y sitios ácidos, respectivamente.

Una vez que la temperatura aumentó a 200 °C, la selectividad hacia ciclohexano y biciclohexil alcanzaron valores máximos de 42.2 y 7.5%, respectivamente. Después de 632 min la selectividad del ciclohexano se mostró estable. Además, a esta temperatura se favoreció la formación del producto condensado oxigenado [1,1'-biciclohexil]-2-one (4.6%) el cual aumentó a medida que disminuyó la cantidad de biciclohexil (4.2%). Además, se observó la formación de ciclohexano-(ciclopentilmetil), con una selectividad del 3.4% que es indicativa de la promoción de la ruta de condensación-isomerización.

A 250 °C, después de 235 min, se observaron incrementos en selectividad hacia ciclohexano de 52.2%, metilciclohexano de 6.9% y metilciclohexano de 5.2%. La producción de dimetilciclohexano indicó una promoción en la transalquilación del guayacol. Finalmente, a 2.0 h⁻¹, disminuyó la formación de metilciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano, prevaleciendo la formación de [1,1'-biciclohexil]-2-one.

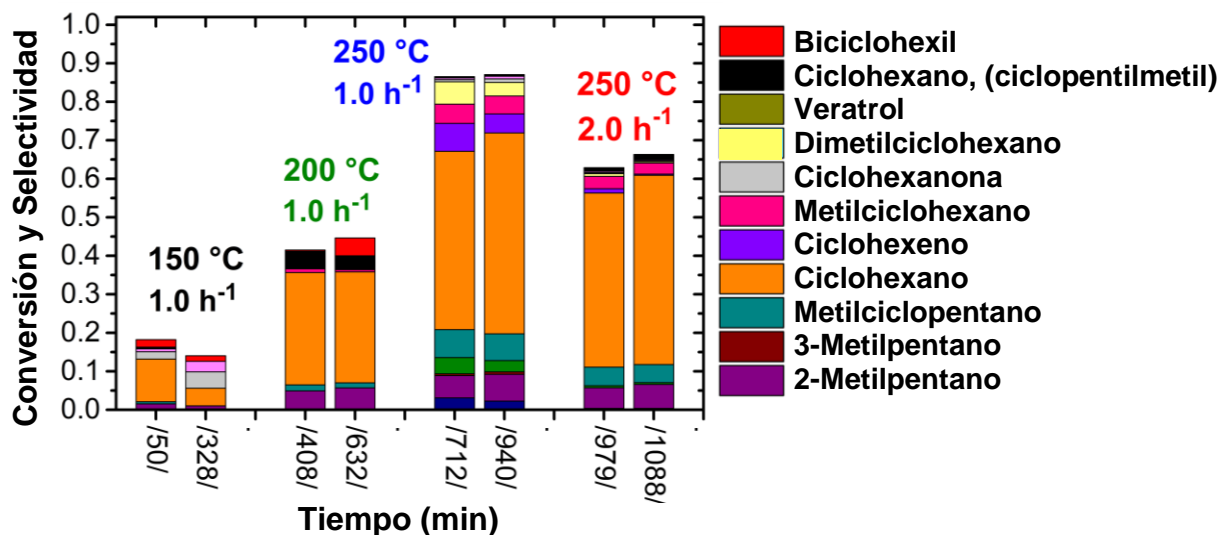


Figura 7. Comparación de la distribución de productos en la hidrodesoxigenación de guayacol sobre el catalizador 0.9Rh-H β -R a tiempos iniciales (izquierda) y finales (derecha) a una temperatura específica en función de la temperatura de reacción, a 1.0 h⁻¹ y 2.0 h⁻¹.

Estos resultados indicaron que el incremento en la carga en Rh a 0.94 % en peso favoreció la conversión, estabilidad y selectividad hacia ciclohexano. A temperaturas entre 200-250°C, no se observaron efectos de desactivación por la formación de compuestos desoxigenados. Por lo tanto, podemos proponer que un aumento en la relación de sitios metálicos/ácidos promueve las rutas de secuenciales de hidrogenación-desoxigenación-hidrodesoxigenación.^[7,8]

5.5 Efecto del WSHV en la hidrodesoxigenación de guayacol sobre el catalizador 0.9Rh-H β

El catalizador 0.9Rh-H β -R mostró ser el más adecuado para la desoxigenación de guayacol; sin embargo, desde una perspectiva industrial, es imperativo evaluar el desempeño catalítico en mayores condiciones de alimentación de guayacol. La **Figura 8** muestra la evolución de la conversión total y selectividad como función del tiempo de reacción, con condiciones iniciales de reacción: 250°C con WSHV = 2.0 h⁻¹ y posteriormente a WSHV = 4.0 h⁻¹.

Inicialmente, a 250°C y 2.0 h⁻¹ se observó una conversión total y estable por 276 min y selectividad del 66.7% hacia productos de HDO, sin formación significativa de compuestos mono-oxigenados (0.01%). Al duplicar el WSHV a 4.0 h⁻¹, después de 329 min, la conversión y la selectividad hacia productos de HDO disminuyeron 10% mientras que la selectividad hacia productos mono-oxigenados aumentó a 2.2%.

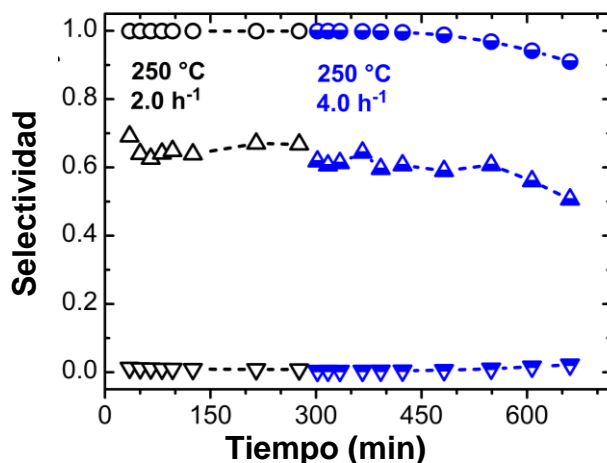


Figura 8. Evolución de la conversión de guayacol (○), selectividad de productos desoxigenados (△) y selectividad de productos oxigenados (▽) en función del tiempo de reacción sobre el catalizador 0.9Rh-H β -R. Condiciones de reacción: 250 °C a dos WSHV = 2.0 h⁻¹ (○, △, ▽) y 4.0 h⁻¹ (●, ▲, ▽).

La **Figura 9** muestra la distribución de los principales productos en función del tiempo de reacción. Después de 276 min a 250°C y WSHV=2.0 h⁻¹, se observaron compuestos alifáticos como el 2-metilpentano, metilciclopentano, **ciclohexano**, metilciclohexano, ciclohexano-(ciclopentilmetil) y biciclohexil, con selectividades de 4.8%, 3.7%, **48.3%**, 2.5%, 2.4% y 3.3% respectivamente. A 4.0 h⁻¹, estas selectividades disminuyeron a 2.7%, 1.6%, **37.0%**, 0.1%, 2.4% y 3.8%.

Estos resultados indican que a mayor WSHV, la zeolita cargada con 0.94 % en peso se desactiva hacia la formación de productos libres de oxígeno, durante el proceso HDO de guayacol. La desactivación puede deberse a la promoción de coque por presencia de los sitios ácidos fuertes y sitios ácidos tipo Lewis dentro de la zeolita H β .

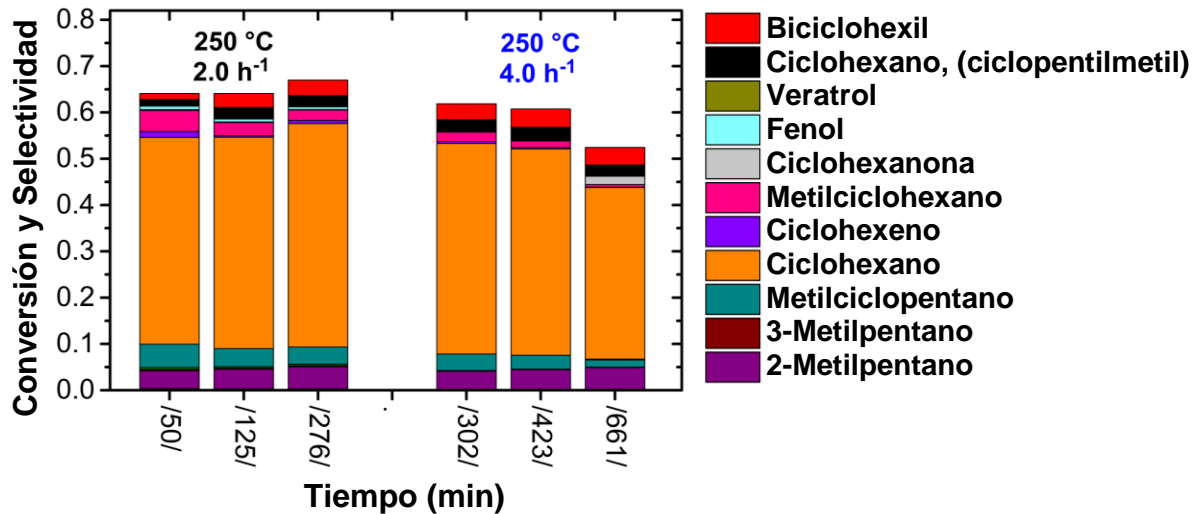


Figura 9. Comparación de la distribución de productos en la hidrogenación de guaiacol sobre el catalizador 0.9Rh-H β -R a tiempos iniciales, intermedios y finales en función del tiempo de reacción, a 250 °C. WSHV = 2.0 h⁻¹ y 4.0 h⁻¹.

5.6 Hidrogenación de la mezcla fenol/anisol

Los primeros estudios en aproximar la HDO del bioaceite se llevó a cabo para las moléculas modelos más sencillas mono-oxigenadas aromáticas como fenol y anisol. Estas moléculas son representantes de la fase orgánica que incluye a los productos derivados de la pirólisis de la lignina.^[9-12]

La **Figura 10** muestra la conversión y selectividad en función de TOS para 0.7Rh-H β -R, en un rango de temperatura entre 150-250 °C a 2.8 h⁻¹. A 150°C y WSHV=2.8 h⁻¹ se observó la conversión total de fenol a lo largo de todo el tiempo de reacción mientras que la conversión de anisol disminuyó continuamente hasta alcanzar un valor de 86.3%, después de 202 min. Durante este tiempo de reacción, la selectividad hacia compuestos desoxigenados disminuyó de 75.6% a 71.3% y la formación de compuestos oxigenados aumentó de 6.8% a 21.8%. La pérdida de la conversión inicial de anisol, comparada con la conversión constante de fenol, es atribuida a una mayor afinidad del fenol por los sitios ácidos en la superficie de la zeolita. Esta preferencia de adsorción del fenol sobre la superficie disminuyó la interacción del anisol sobre los sitios activos del catalizador y por ende disminuyó conversión. Este efecto se observa más pronunciado en función del tiempo de reacción debido a que se adsorbe una mayor cantidad de fenol en la superficie del catalizador.

A 200 °C, se obtuvo una conversión 99.5% de anisol, pero disminuyó gradualmente hasta 95.2%, después de 199 min de reacción. Inicialmente, se incrementó a 83.1% la selectividad hacia compuestos desoxigenados, sin embargo, la selectividad fue disminuyendo de manera escalonada hasta alcanzar el valor final de 69.3%. A pesar de

la pérdida de selectividad a compuestos desoxigenados, la formación hacia compuestos oxigenados (9.7%) fue menor en comparación a la selectividad de oxigenados a 150 °C.

Finalmente, a 250°C, la selectividad hacia compuestos desoxigenados aumento a 86.3% después de 93 min. No se observaron, a nivel de trazas, compuestos oxigenados. Tampoco se observaron efectos de desactivación durante el tiempo en que se realizó la reacción.

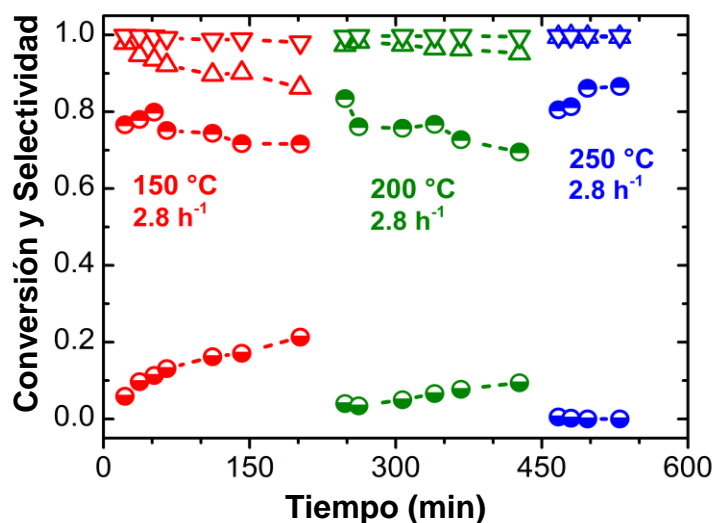


Figura 10. Evolución de la conversión de fenol (Δ) y anisol (▽), selectividad a productos desoxigenados y productos oxigenados en función del tiempo de reacción sobre el catalizador 0.7Rh-Hβ-R. Condiciones de reacción: 150 °C, 200 °C, 250 °C, a 2.8 h⁻¹.

La Figura 11 muestra la distribución de productos como función del tiempo de reacción. Durante el rango de temperatura, se obtuvo como principal producto ciclohexano con selectividades de 59.3%, 60.6% y 71.2% a 150 °C, 200 °C y 250 °C respectivamente. A 150 °C y 200 °C, se observaron biciclohexil y ciclohexano-(ciclopentilmetil) como productos desoxigenados de la ruta de condensación mientras que como productos oxigenados se observaron a la ciclohexanona, metoxiciclohexano y [1,1'-biciclohexil]-2-one. La desactivación está fuertemente relacionada con el aumento de la ciclohexanona y [1,1'-biciclohexil]-2-one con valores máximos de 14.3% y 6.9% a 150 °C y de 4.8% y 4.6% a 200 °C. La producción de ciclohexanona es probable del resultado de una hidrogenación incompleta del fenol. Está limitada capacidad de hidrogenación también se ve reflejada en la producción de [1,1'-biciclohexil]-2-one en donde este compuesto no es capaz de hidrogenarse para formar ciclohexanol y posteriormente deshidratarse sobre los sitios ácidos y formar el biciclohexil.^[15] Finalmente, a 250°C, se promovió la formación de metilciclohexano (2.9%) y metilciclopentano (7.3%); esto indica la activación de las rutas de isomerización y transalquilación, que comienzan a aparecer durante la HDO a esta temperatura.

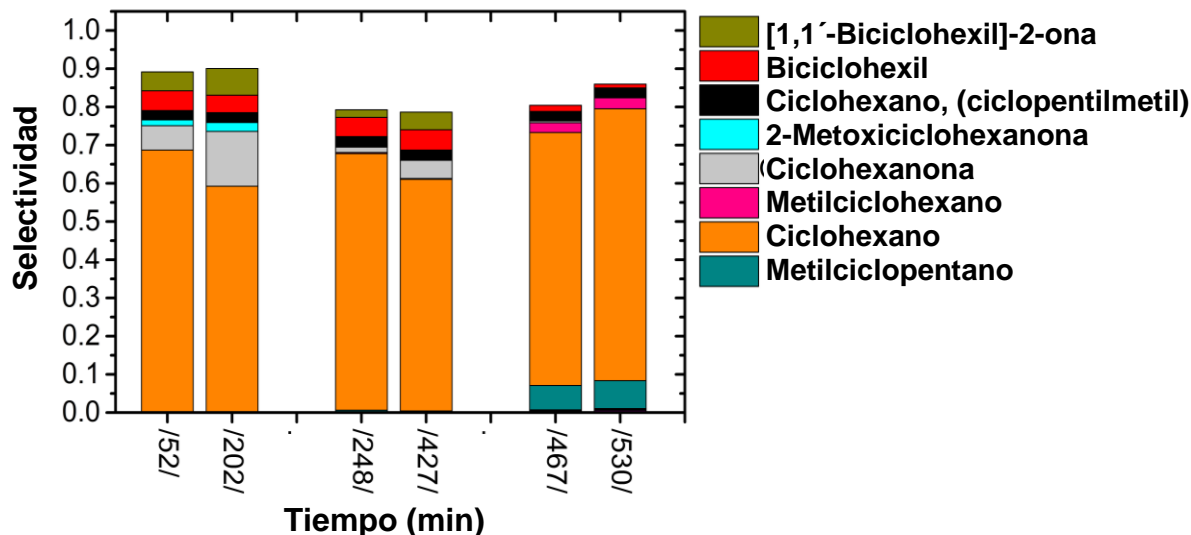


Figura 11. Comparación de la distribución de productos en la hidroxigenación de fenol y anisol en función del tiempo inicial (izquierda) y final (derecha), de reacción sobre el catalizador 0.7Rh-Hβ-R.

En contraste con la hidroxigenación del guayacol, la HDO de la mezcla fenol/anisol catalizada con 0.7Rh-Hβ-R, exhibió una mayor actividad, estabilidad y selectividad hacia productos desoxigenados, aún a la temperatura más baja y mayor tiempo espacio. Estas diferencias en la velocidad de desactivación y selectividad pueden interpretarse de dos maneras: a) ambos, el alcohol aromático y éter aromático, se adsorben débilmente a la superficie del catalizador y actúan como precursores ineficientes de coque; y b) productos intermedios derivados de la transalquilación del guayacol, tales como el catecol, metilcatecoles, veratrol y metilguayacol pueden actuar como sitios de envenenamiento de mayor grado para ambos sitios, metálicos y ácidos, en el catalizador.^[16,17]

5.7 Síntesis y caracterización de los catalizadores Rh-Hβ

5.7.1 ICP-OES

En la **tabla 1** se muestra el contenido de rodio determinado por ICP, expresado en % en peso, de los catalizadores 0.7Rh-Hβ-IE y 0.9Rh-Hβ-IE. Para la muestra 0.7Rh-Hβ-IE, el contenido Rh fue de 0.71% peso el cual corresponde aproximadamente a 24% menos Rh que la concentración en la solución de intercambio. Al duplicar la concentración de Rh en la solución, se incrementó la cantidad de Rh sobre la zeolita (0.9Rh-Hβ-IE) a 0.94% en peso Rh. La máxima capacidad de intercambio iónico de 0.9Rh-IE-HY puede explicarse por el hecho de que el complejo trivalente $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$ requiere tres sitios de intercambio en la secuencia Al-O-(Si-O)-Al. Estas secuencias son menos probables que se presenten en zeolitas ricas en silicio que en la

zeolitas ricas en aluminio ($\text{Si/Al} < 5$)^[18] Además, la zeolita H β se caracteriza de poseer una alta densidad de sitios ácidos Lewis, los cuales no son selectivos para llevar a cabo el intercambio iónico del complejo de Rh. La cantidad de rodio detectada en 0.9Rh-H β -IE fue 1.3 veces mayor a la cantidad detectada en 0.7Rh-H β -IE.

5.7.2 SEM-EDS

Rh, Si, Al y O fueron los únicos compuestos detectados por experimentos SEM-EDS. En la **Tabla 1** se muestran los resultados las relaciones atómicas de Si/Al y Rh/Al para las muestras NH₄- β , H β -C, 0.7Rh-H β -R y 0.9Rh-H β -R. La zeolita NH₄- β mostró valores similares de Si/Al con los valores reportados de Si/Al por el proveedor Zeolyst. La diferencia de Si/Al entre las muestras NH₄- β y H β -C fue de 2.1 %, lo cual sugirió que el efecto de calcinación para activar la acidez de la zeolita, $\text{NH}_4 \rightarrow \text{H}^+$, no tiene un efecto significativo en la desaluminación o desilicación de la zeolita. Así mismo, las relaciones Si/Al no mostraron ningún cambio significativo en las etapas de síntesis de los catalizadores 0.7Rh-H β -R y 0.9Rh-H β -R. Comparando los valores de Rh/Al entre los catalizadores con Rh, la cantidad de rodio en 0.7Rh-H β -R fue 1.4 veces más alta que el 0.9Rh-H β -R.

Tabla 1. Peso porcentual de Rh y relaciones atómicas Si/Al and Rh/Al de las muestras NH₄- β , H β -C, 0.7Rh-H β -R y 0.9Rh-H β -R.

Muestra	Rh[wt%] ^[a]	Si/Al ^[b]	Rh/Al ^[b]
NH ₄ - β	-	10.64	-
H β	-	10.87	-
0.7Rh-H β	0.71	10.42	-
		-	0.12
0.9h-H β	0.94	10.05	-
		-	0.17
ΔRh^c [%]	24.47		29.41

[a] Determinada por ICP-OES.

[b] Determinada por EDS.

[c] Diferencia en la cantidad de Rh entre los catalizadores 0.8Rh-HY-R y 1.1 Rh-HY-R.

5.7.3 TGA/DTG

En la **Figura 14** se presentan las gráficas TGA/DTG para las muestras de H β , 0.7Rh-H β -IE y 0.9Rh-H β -IE. Primero, la zeolita NH₄- β mostró una significativa pérdida de masa entre 240 °C y 500 °C, la cual se asigna al proceso de activación de la zeolita a su estado ácido H β .^[19,20] Para ambos catalizadores 0.7Rh-H β -IE y 0.9Rh-H β -IE se observó una pérdida de masa a baja temperatura, debajo de 240°C, lo cual se relaciona

con la desorción de agua fuertemente adsorbida sobre los sitios ácidos más fuertes, y la desorción de los ligandos NH_3 más débiles ligados al complejo $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$. Posteriormente, la pérdida de masa a mayor temperatura, entre 240 y 420°C, puede ser asociada a la descomposición de los ligandos NH_3 más fuertes.^[19-22] El cambio de peso debido a la descomposición completa del precursor, desde 240°C a 420°C, fue de 2.14% y 2.55% para los catalizadores 0.7Rh-H β -IE y 0.9Rh-H β -IE, respectivamente. Además, se muestra una pérdida de masa adicional de 0.71% a 534 °C la cual se observó con el catalizador con mayor cantidad de Rh, 0.9Rh-H β -IE. Esto sugiere que una ligera cantidad del complejo no llega a descomponerse a causa de una fuerte interacción con los sitios ácidos más fuertes de la zeolita. En el rango entre 240-420 °C, el área bajo la curva del perfil derivado del peso (%/C) fue mayor para 0.9Rh-H β -IE en comparación con 0.9Rh-H β -IE, diferencia que indica que fue posible incrementar la carga de rodio sobre rodio en la muestra H β por 28.3%.

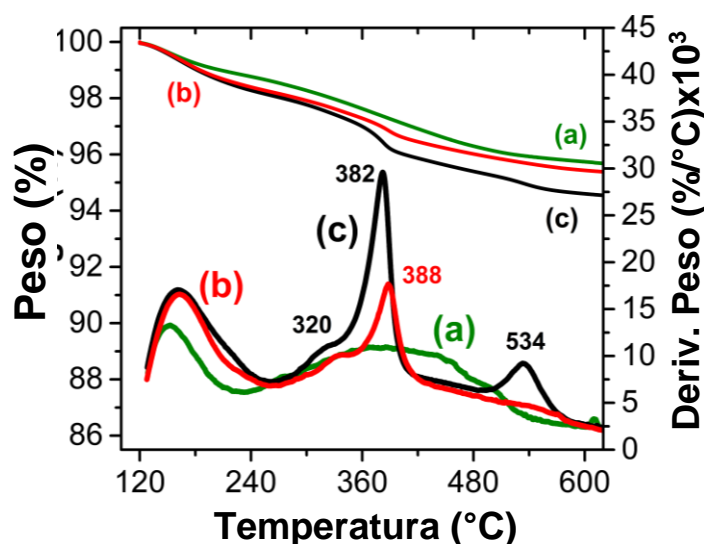


Figura 14. Perfiles de TGA/DTG para las muestras (a) H β , (b) 0.7Rh-H β -IE, y (c) 0.9Rh-H β -IE.

5.7.4 TPO

La **Figura 15** muestra el perfil de oxidación a temperatura programada (TPO) para el catalizador 0.7Rh-H β . Se registraron tres señales TPO: dos picos agudos a 314 °C y 375 °C. Estos picos están relacionados al proceso de oxidación paso a paso de los ligandos NH_3 del complejo $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$.^[20,22] Después de la oxidación a 375°C, se observó una inversión drástica de la señal TCD, la cual mostró un mínimo a 395 °C. Posteriormente, la señal se estabilizó a 480 °C.

A temperatura mayores a 480 °C se observó un pico de apariencia bimodal con intensidades negativas de oxidación, en donde el primer máximo de intensidad se detectó a 519 °C seguido de un hombro de menor intensidad a 555 °C. Ambas señales

de TPO están relacionadas con la descomposición del precursor residual y fuertemente enlazado a los sitios ácidos más fuertes de la zeolita H β . En comparación con los resultados por TGA, los perfiles de TPO confirmaron que la pérdida de peso tiene mayor relación con el proceso de oxidación del complejo.

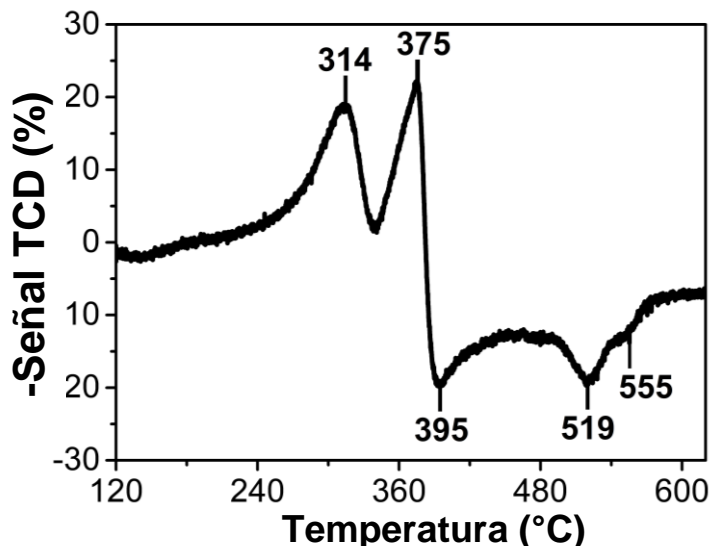


Figura 15. TPO del catalizador 0.7Rh-H β -IE.

5.7.5 TPR

En la **Figura 16** se muestran los perfiles de TPR de la muestra 0.7Rh-H β -IE calcinada a 300 °C (0.7Rh-H β -C300) y 400 °C (0.7Rh-H β -C400). Para la muestra Rh-H β -C300, se lograron distinguir dos picos; un pico con un máximo a 150 °C y un pico ancho de menor intensidad alrededor de 332 °C. Al calcinar a 300 °C, una significativa fracción de ligandos NH $_3$ permaneció en el complejo de Rh; la reducción de estos picos podría ser atribuida a la reducción de especies Rh(NH $_3$) $_x$ y RhO $_2$.^[23] Por lo tanto, una calcinación a 400 °C llevó a la conversión de especies RhO $_2$ a Rh $_2$ O $_3$ las cuales son reducibles debajo de 40-50 °C.^[24] Considerando que la temperatura al inicio de los experimentos TPR fue de 40 °C, esto podría explicar la ausencia de picos de consumo de hidrógeno entre 50 °C y 410 °C. Sin embargo, la muestra Rh-HY-C400, mostró un reducción adicional a temperaturas mayores de 410 °C, sugiriendo la reducción del complejo residual, Rh(NH $_3$) $_x$, que no logró descomponerse u oxidarse.^[25]

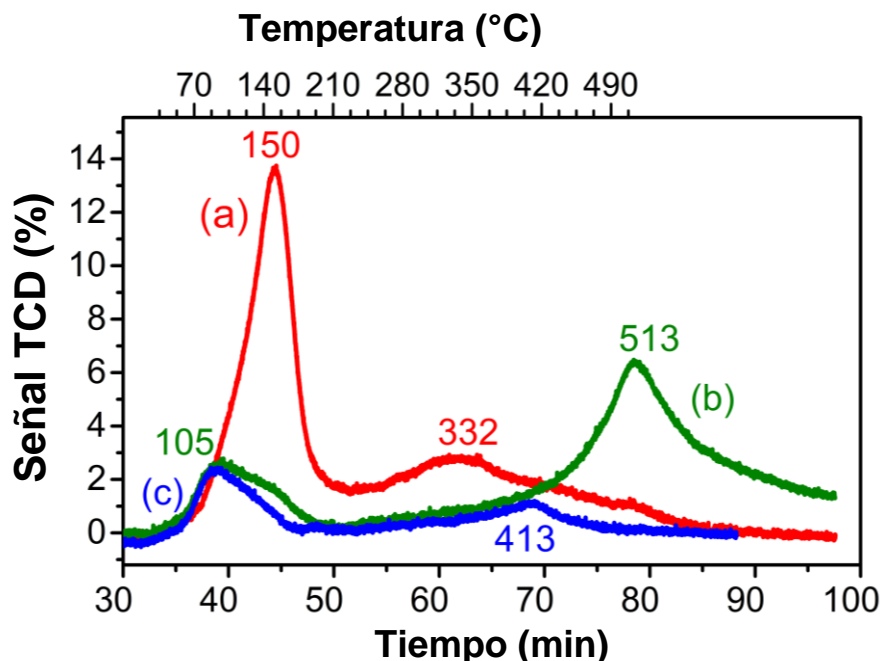


Figura 16. TPR-H₂ del catalizador 0.7Rh-H β -IE calcinado a (a) 300 °C, 0.7Rh-H β -C300 y (c) 400 °C, 0.7Rh-H β -C400. (b) TPR de la muestra 0.7Rh-H β -C400 hasta 510 °C.

5.7.6 XRD

En la **Figura 17** se presentan los picos característicos de difracción normalizados para las muestras NH₄- β , H β , 0.7Rh-H β -IE, y 0.7R-H β -R. La muestra patrón NH₄- β (Zeolyst) mostró las principales reflexiones a valores 2θ de 7.6754 °, 21.4557 ° y 22.4765° los cuales corresponden a los planos [101], [205] y [116]. El ensanchamiento de los picos en el dominio de ángulo bajo sugiere la presencia de los defectos de los apilamiento del crecimiento interno de las estructuras poliamorfas A y B. El primer pico al ángulo más bajo se refiere a la superposición de los cuatro picos a $2\theta = 6.98^\circ$ y 7.74° , asignados a los planos [100] and [101] del poliamorfo A, respectivamente, y $2\theta = 7.34^\circ$ and 8.31° , asignados a los planos [110] and [-111] del poliamorfo B, respectivamente. Cabe mencionar que por medio de los análisis XRD no puede descartarse la formación de la fase poliamorfa C .

Posterior a la calcinación a 500°C, zeolita ácida H β , las posiciones de los picos se desplazaron a valores menores 2θ en conjunto con un incremento aproximado del 54% en la intensidad de los picos. Después del intercambio del rodio, 0.7Rh-H β -IE, los picos de difracción presentaron un ligero desplazamiento hacia mayores valores 2θ y con menores intensidades de difracción, decremento del 40%. Finalmente, la zeolita de intercambio de rodio calcinada y reducida, 0.7Rh-H β -R, llevó a un incremento

significativo de intensidad de pico, del 23%, y a valores 2θ que estuvieron en concordancia con los valores de ángulo de difracción para las muestras $H\beta$.

Independientemente de la etapa de síntesis, la posición y la intensidad de la difracción de picos para todas las muestras mostraron ser isoestructurales con aquellas correspondientes a la fase BEA (PDF 00-048-0074). Por lo tanto, los cambios de la estructura cristal a lo largo de las muestras utilizadas en esta investigación son detectadas por la técnica de DRX de polvos. La única diferencia significativa entre los patrones XDR es el ancho de pico, asociado con el diferente tamaño de cristal para las muestras $H\beta$ y $0.7Rh-H\beta-R$. Debido a la baja carga o alta dispersión del metal, no se observaron picos de difracción para los cristales Rh, i.e, tamaño de partícula <5 nm.

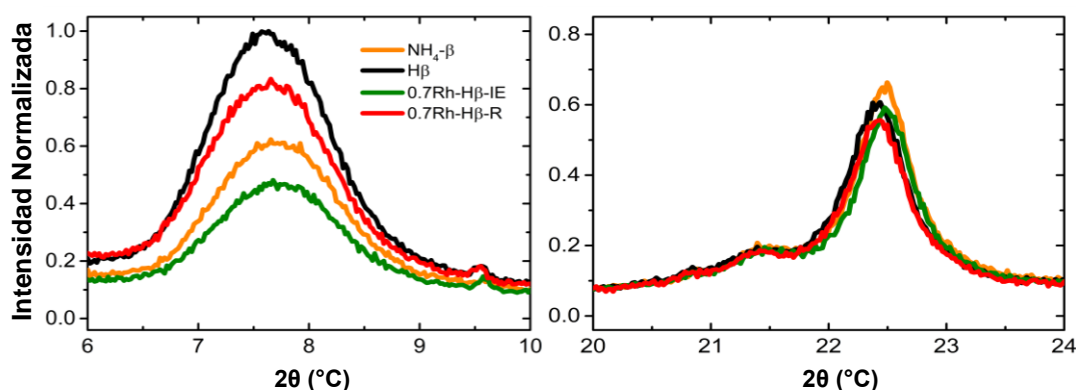


Figura 17. Primeros cuatro picos de reflexión normalizados de las muestras (a) $NH_4-\beta$, (b) $H\beta$, (c) $0.7Rh-H\beta-IE$ y (d) $0.7Rh-H\beta-R$ en función del ángulo 2θ .

5.7.7 Fisisorción de N_2

En la **Figura 18** se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras $H\beta$ y $0.7Rh-H\beta-R$. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la muestra $H\beta$ mostró un tipo de isoterma I con una histéresis tipo H4. También, se observó que la isoterma es característica de la microporosidad de la zeolita β , y el volumen de microporo de 0.16 cm^3/g fue característico de la estructura tipo BEA. Después de la incorporación de Rh seguido por el proceso de calcinación-reducción, el volumen de llenado de poro de N_2 incrementó con un ligero ensanchamiento de la histéresis, lo cual puede ser atribuido al incremento en el volumen de mesoporo.^[27] El perfil de N_2 -fisisorción para $0.7Rh-H\beta-R$ también correspondió a una isoterma tipo I con histéresis H4.

Los valores del área total superficial, volumen total de poro, diámetro de poro, área de superficie externa, área de superficie de microporo y volumen de microporo, se observan en la **Tabla 3**. La muestra $0.7Rh-H\beta-R$ exhibió un área superficial total, un volumen de microporo y diámetro de poro similares a las determinadas en la muestra $H\beta$,

dentro del error experimental. Esto indica que no hubo colapso significativo de la estructura poliamorfa de la zeolita β .^[28,29] La ausencia de una histéresis pronunciada en la isoterma de fisisorción sugiere que el incremento en el volumen total de poro podría ser asignado a las contribuciones del área superficial externa en lugar de un aumento en la mesoporosidad intracristalina.

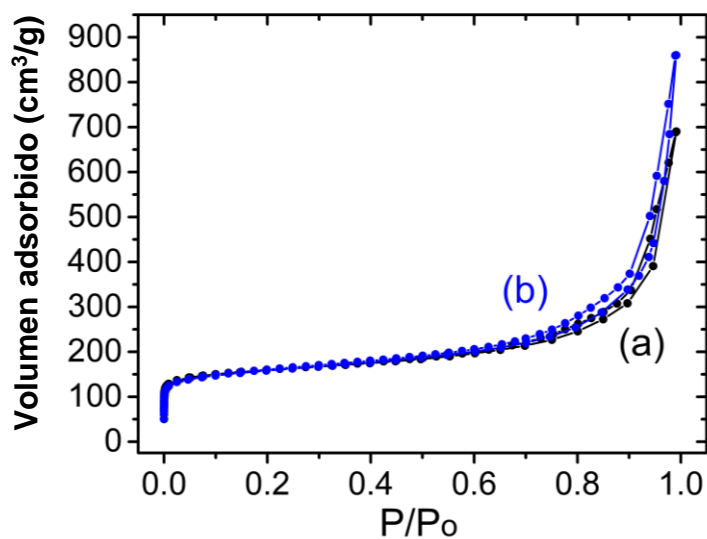


Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción a 77 K para las muestras (a) H β y (b) 0.7Rh-H β -R.

Tabla 3. Propiedades texturales para las muestras H β and 0.7Rh-H β .

Muestra	S ^[a]	S _{μ} ^[b]	S _{Ext} ^[c]	V _p ^[d]	V _{μ} ^[e]	D _p ^[f]
H β	613	406	189	1.07	0.16	0.69
0.7Rh-H β -R	610	370	214	1.33	0.15	0.72

[a] Área superficial (m²/g), [d] volumen de poro (cm³/g), y [f] diámetro de poro (nm) estimados por el método DFT.

[b] Área de microporo (m²/g), [c] área externa (m²/g), y [e] volumen de microporo (cm³/g) determinados por el método t-plot.

5.7.8 TPD-NH₃

Las pruebas NH₃-TPD permitieron evaluar la fuerza y distribución de los sitios ácidos en los catalizadores. En la **Figura 19** se presentan las curvas de NH₃-TPD para las muestras H β , y 0.7Rh-H β calcinado a 300 (0.7Rh-H β -C300-R) y 400°C (0.7Rh-H β -C400-R) seguido de una reducción a 410°C. La curva TPD para la zeolita H β mostró dos picos principales: uno alrededor de 247 °C, seguido de otro pico ancho cerca de 390°C. Después de la incorporación de Rh, ambas muestras exhibieron un incremento en la señal TCD en todo el dominio de desorción y con cambios significativos en la forma de

los perfiles de TPD. Los perfiles mostraron un tendencia similar de desorción de NH_3 , previo a 250 °C y posterior a 350 °C en conjunto con incremento en la adsorción de amoniaco. Además, entre estas dos temperaturas, se observó un nuevo pico con un máximo alrededor de 390 °C. Entre ambas muestras con Rh, solamente se detectó un ligero incremento en la adsorción total de NH_3 para 0.8Rh-HY-C400-R en comparación con 0.8Rh-HY-C300R.

La concentración de sitios ácidos para las muestras HY-C y 0.8Rh-HY-C400R-410 se muestra en la **Tabla 4**. Con respecto a la adsorción de NH_3 en el soporte $\text{H}\beta$, la adición de Rh en los soportes ácidos mostró una ganancia significativa de los sitios ácidos específicos por unidad de masa, así como en los valores de la concentración de los sitios ácidos intrínsecos por unidad de área fueron similares. Estos resultados, sugieren que el aumento de la adsorción de NH_3 se debe a un efecto combinado entre el aumento en la mesoporosidad y la adición de rodio, en donde este último incrementó la acidez de fuerza media. Así mismo, el aumento en la adsorción de NH_3 puede estar asociado con la generación de sitios ácidos Brønsted durante la reducción del rodio con hidrogeno.^[32]

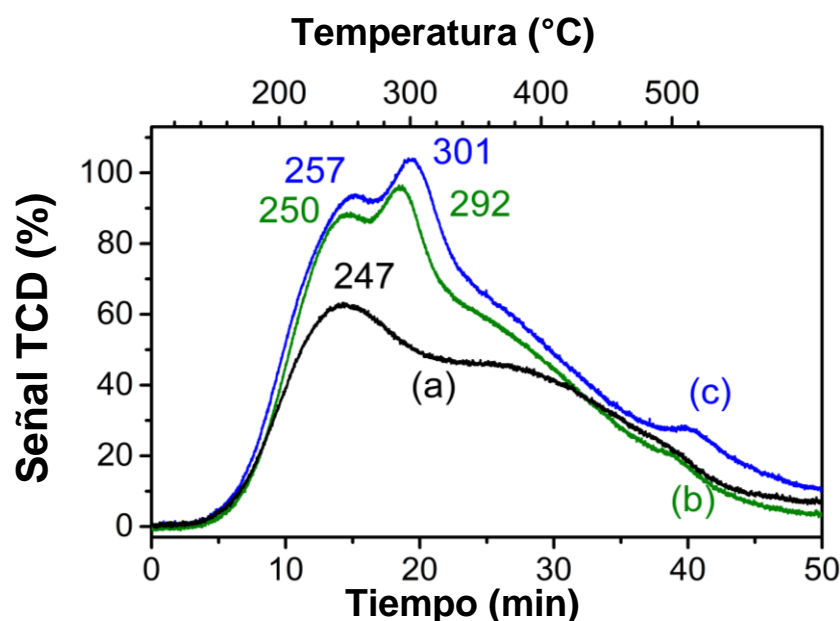


Figura 19. TPD- NH_3 para las muestras (a) $\text{H}\beta$, (b) 0.7Rh- $\text{H}\beta$ -C300-R, y (c) 0.7Rh- $\text{H}\beta$ -C400-R.

Tabla 4. Cantidad de NH₃ adsorbido para las muestras H β y 0.7Rh-H β -C400-R, determinadas por termogravimetría de NH₃ adsorbido (en peso) a 120 °C.

Muestra	Cantidad total de NH ₃	
	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/m}^2$]
H β	1074	1.75
0.7Rh-H β -R	1206	1.98

5.7.9 ²⁷Al MAS NMR

El espectro ²⁷Al MAS NMR de las muestras NH₄- β , H β , y 0.7Rh-H β -R se muestra en la **Figura 20**. La muestra patrón NH₄- β solamente mostró un pico a 53.6 ppm lo cual confirma que todos los átomos de Al están presentes en un sistema tetraédrico. La calcinación de la muestra NH₄- β , a 500 °C, formó un nuevo pico a -0.5 ppm el cual puede ser asignado a EFAL (A^{VI}) octaédricas.^[30,31] La muestra 0.8Rh-H β -R, la intensidad relativa del pico que define a las especies octaédricas mostró un ligero cambio con respecto al pico correspondiente a las especies de Al tetraédricas, sugiriendo un proceso adicional de desaluminación. Adicionalmente, la muestra 0.8Rh-HY-R exhibió un ensanchamiento del pico FAL y EFAL, así como un cambio de los picos hacia valores menores de desplazamiento químico, 52 ppm y -1.7 ppm, sugiriendo una transferencia de electrones de las partículas de rodio a las especies al Al.

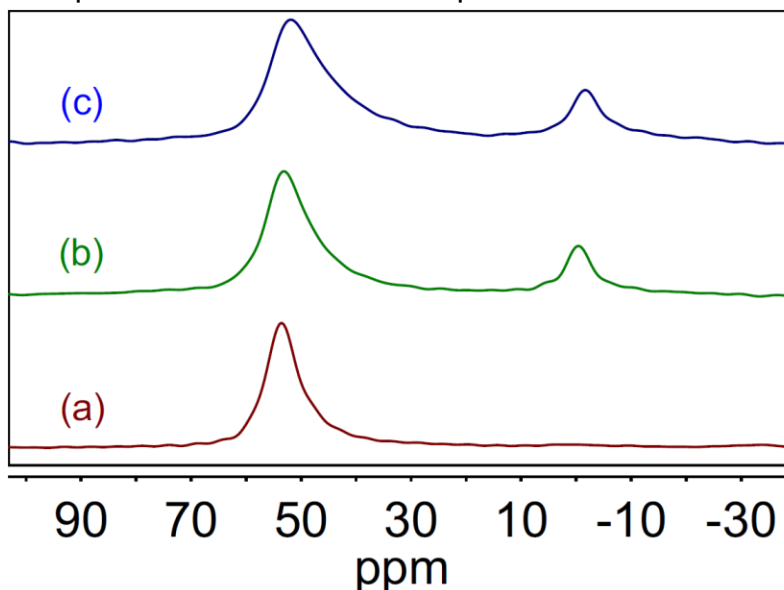
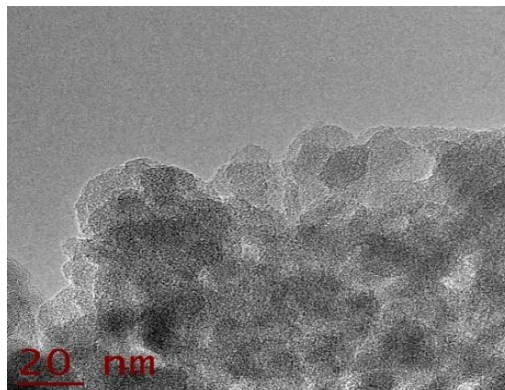
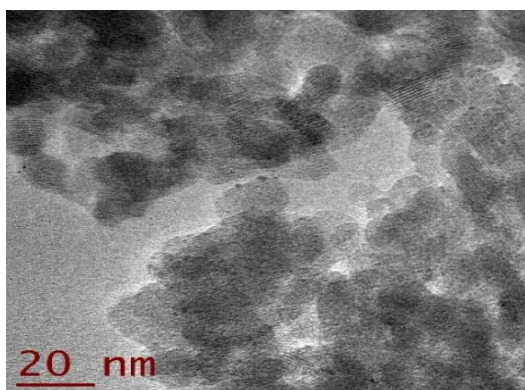


Figura 20. Espectro ²⁷Al-MAS NMR para las muestras (a) NH₄- β , (b) H β , y (c) 0.7Rh-H β -R.

5.7.9 TEM

En la **figura 21** se muestran las micrografías electrónicas de varias regiones locales del catalizador 0.7Rh-H β . Las manchas negras con mayor contraste se atribuyen a las partículas Rh. Las partículas de rodio en la zeolita H β son de forma casi esférica, y consisten principalmente en tamaños que varían entre 1 nm y 2 nm de diámetro, junto con varias partículas más pequeñas con diámetros inferiores a 1 nm.^[33] La distribución del tamaño no fue posible determinarse debido a la oclusión de las partículas de rodio dentro de los canales de zeolita, lo que dificultó en el análisis para distinguir las partículas del soporte con esta técnica.^[32] Sin embargo, los análisis por EDS confirmaron la presencia de la presencia de rodio, Fig. 21 (c) y (d), y permitió estimar relaciones atómicas de Si/Al 10.1 (Fig. 21c) y 10.5 (Fig. 21d). Estos valores de Si/Al fueron similares a los resultados obtenidos por la técnica SEM-EDS, la cual su área de análisis es varios ordenes menor de magnitud que al área de análisis por TEM-EDS.

Estos resultados sugieren que fue posible sintetizar nanopartículas de rodio pequeñas (< 1 nm) y con buena dispersión en la superficie de la zeolita. Así mismo, los resultados indican que el método de intercambio iónico promueve un adecuada interacción entre los complejos de rodio en solución y el soporte para favorecer la formación de partículas de Rh estables dentro los microporos de la zeolita después del proceso de activación por calcinación-reducción.^[34,35]



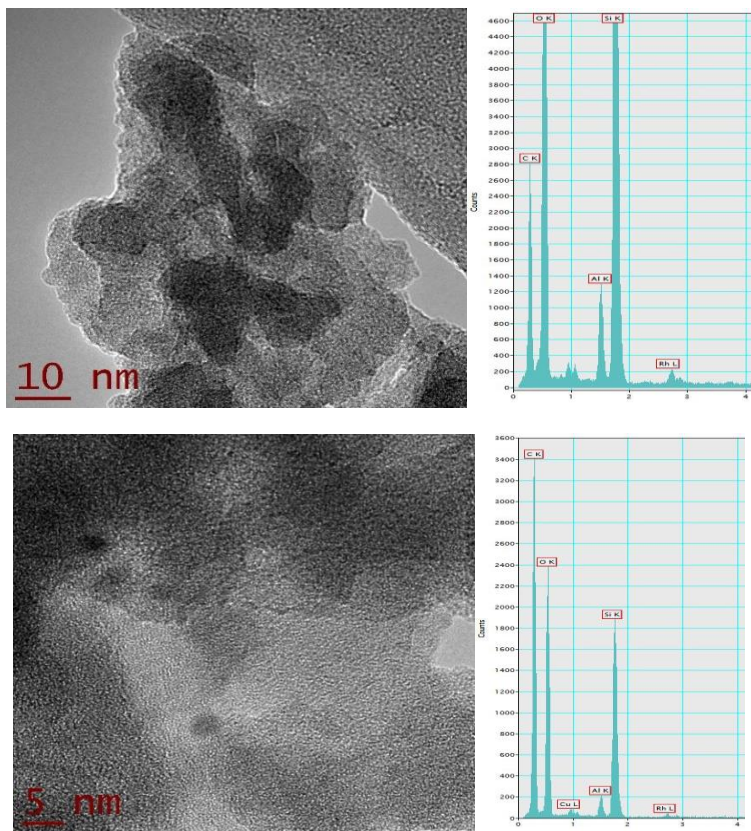


Figura 21. Imágenes TEM de la muestra 0.7Rh-Hβ-R.

Bibliografía

- [1] F. Anaya, L. Zhang, Q. Tan, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2015**, 328, 173–185.
- [2] T. Nimmanwudipong, R. C. Runnebaum, K. Tay, D. E. Block, B. C. Gates, *Catal. Lett.* **2011**, 141, 1072–1078.
- [3] L. García, G. Giannetto, M. R. Goldwasser, M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal. Lett.* **1996**, 37, 121–123.
- [4] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, *Plant Physiol.* **2010**, 153, 895–905.
- [5] Sheu, Y.-H. E.; Anthony, R. G.; Soltes, E. J. *Fuel Process. Technol.* 1988, 19,31–50.
- [6] Sun, J.; Karim, A. M.; Zhang, H.; Kovarik, L.; Li, X. S.; Hensley, A. J.; McEwen, J.-S.; Wang, Y. *J. Catal.* 2013, 306,47–57.
- [7] M. Ferrari, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *J. Catal.* **2001**, 198, 47–55.
- [8] C. A. A. Monteiro, D. Costa, J. L. Zotin, D. Cardoso, *Fuel* **2015**, 160, 71–79.
- [9] J. Peng, P. Chen, H. Lou, X. M. Zheng, *Energy Fuels* **2008**, 22, 3489–3482.
- [10] Y. Tang, W. J. Yu, L. Y. Mo, H. Lou, X. M. Zheng, *Energy Fuels* **2008**, 22, 3484–3488.
- [11] C. A. Mullen, A. A. Boateng, *Energy Fuels* **2008**, 22, 2104–2109.
- [12] H. S. Heo, H. J. Park, Y. K. Park, C. Ryu, D. J. Suh, Y. W. Suh, *Bioresour Technol* **2010**, 101, 91–96.
- [13] J. Zhang, B. Fidalgo, D. Shen, X. Zhang, S. Gu, *Mol. Catal.* **2018**, 454, 30–37.
- [14] J. Zhang, B. Fidalgo, D. Shen, X. Zhang, S. Gu, *Chem. Eng. J.* **2017**, 336, 211–222.
- [15] T. N. Phan, Y. K. Park, I. G. Lee, C. H. Ko, *Appl. Catal. A.* **2017**, 544, 84–93.
- [16] A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J. P. Gilson, F. Maugé, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 15661–15670.
- [17] G. S. Foo, A. K. Rogers, M. M. Yung, C. Sievers, *ACS Catal.* **2016**, 6, 1292–1307.
- [18] J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2012**, 54, 135–223.
- [19] G. Schulz-Ekloff, N. Jaeger, *Catal. Today* **1988**, 3, 459-466.
- [20] S. T. Homeyer, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1989**, 117, 91–101
- [21] A. C. M. Van Den Broek, J. Van Grondelle, R. A. Van Santen, *J. Catal.* **1997**, 167, 417–424.
- [22] D. Exner, N. Jaeger, K. Möller, G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **1982**, 78, 3537-3544.
- [23] D. C. Tomczak, V. L. Zholobenko, H. Treviño, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 893–900.
- [24] J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2012**, 54, 135–223.
- [25] D. C Tomczak, G. D. Lei, V. Schünemann, H. Treviño, W. M. H. Sachtler, *Microporous Mater.* **1996**, 5, 263–278.
- [26] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1059–1073.
- [27] N. Linares, A. Sachse, E. Serrano, A. Grau-Atienza, E. D. O. Jardim, J. Silvestre-Albero, M. A. L. Cordeiro, F. Fauth, G. Beobide, O. Castillo, García-Martínez, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 8971–8979.
- [28] J. García-Martínez, C. Xiao, K. A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes, *ChemCatChem* **2014**, 6, 3110– 3115 .

- [29] D. Mehlhorn, J. Rodriguez, T. Cacciaguerra, R. D. Andrei, C. Cammarano, F. Guenneau, A. Gedeon, B. Coasne, M. Thomme, D. Minoux, C. Aquino, J. P. Dath, F. Fajula, A. Galarneau, *Langmuir* **2018**, *34*, 11414-11423.
- [30] Z. Yu, A. Zheng, Q. Wang, L. Chen, J. Xu, J. P. Amoureux, F. Deng, *Angew. Chem., Int.* **2010**, *49*, 8657–8661.
- [31] X. Yi, K. Liu, W. Chen, J. Li, S. Xu, C. Li, Y. Xiao, H. Liu, X. Guo, S. B. Liu, A. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10764-10774.
- [32] P. Gallezot, *Catal. Today* **2007**, *121*, 76–91.
- [33] L. Yang, G. L. Ruess, M. A. Carreon, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2777-2782.
- [34] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2660–2669.
- [35] M. Hellinger, S. Baier, P. Mortensen, W. Kleist, A. Jensen, J. D. Grunwaldt, *Catalysts* **2015**, *5*, 1152–1166.

Capítulo VI

Discusión

6. Discusión General

En este capítulo se compararon las diferencias entre los resultados de caracterización y actividad entre las zeolitas tipo Y y tipo β dopadas con rodio.

6.1 Discusión de la caracterización

El efecto del tipo de zeolita sobre el intercambio iónico y activación del catalizador se analizó por diversas técnicas, mismas que revelaron cambios superficiales relacionados con la distribución de sitios ácidos, propiedades texturales, así como efectos entre la interacción entre los sitios ácidos de la zeolita y las partículas de rodio.

Generalmente, las partículas metálicas se incorporan en la zeolitas por medio de métodos de post-síntesis estándar como son el intercambio iónico o impregnación con un precursor iónico seguido de la calcinación y reducción. El intercambio iónico está restringido por la estructura catiónica de la zeolita, en otras palabras, aquellas que contienen elementos trivalentes como Al, Ti, Ga, etc. La cantidad de metal que puede introducirse está limitada por la capacidad de intercambio referente al número de átomos trivalentes por celda unitaria.^[1] La obtención de una mayor carga de metal puede obtenerse por medio del método de impregnación de los poros de la zeolita con una solución concentrada del precursor del metal seguida de la evaporación del solvente. En estas condiciones, la cantidad del metal no está limitada por la composición de la estructura sino por el volumen del poro, siendo posible llenar completamente los poros de la zeolita con el precursor del metal. Sin embargo, el método de intercambio por impregnación es comúnmente usado para incorporar el precursor del metal en zeolitas neutras, típicamente zeolitas basadas en silicio con estructuras construidas enteramente de tetraedros SiO_4 .

Con el objetivo de promover una dispersión homogénea a lo largo de la estructuras de las zeolitas, se empleó el método de intercambio iónico en la síntesis de los materiales Rh-Zeolitas. Este método también permite una interacción directa entre los átomos de aluminio y el complejo catiónico de la sal de rodio. Es de esperarse que el contenido de rodio en la zeolita este determinado únicamente por el proceso de intercambio iónico. Las etapas sucesivas de calcinación y reducción, no genera partículas volátiles por lo cual estas etapas no afectan el contenido total en el catalizador final.

6.1.1 pH e intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico entre el complejo de rodio y los sitios ácidos de la zeolita llevan a la desorción de tres protones ligados a los sitios de aluminio. Estos protones que se liberan tienden a incrementar la acidez de la solución y disminuir el pH. El cambio del pH entre la solución de intercambio de la sal de rodio antes y después de

la incorporación de la zeolita fue positivo e indicó que existe un proceso de intercambio iónico entre los protones de las zeolitas y el complejo de rodio.

El cambio del pH en el intercambio de rodio con la zeolita HY fue ligeramente mayor en todos los experimentos realizados en comparación con el cambio del pH del intercambio de rodio con la zeolita H β . A pesar de que la zeolita HY contiene una mayor relación molar de SiO₂/Al₂O₃ y menos sitios de intercambio, esta diferencia estableció una mayor capacidad de intercambio para la zeolita HY por unidad de masa. Por lo tanto, además de las relaciones Si/Al, la estructura específica de cada tipo de zeolita tuvo un papel importante en el proceso de intercambio. Al incrementar la cantidad de rodio al doble en la solución, ambas zeolitas mostraron una capacidad máxima de intercambio iónico entre los protones de la zeolita y los iones de Rh. Los resultados por ICP, determinaron un contenido máximo de rodio de 1.11% y 0.94% para la zeolita HY y H β , respectivamente.

A las condiciones de intercambio del complejo de Rh, 80 °C, el equilibrio entre los complejos [Rh(NH₃)₅Cl]²⁺ y [Rh(NH₃)₅(H₂O)]³⁺ está desplazado hacia el ion acuopentamino [Rh(NH₃)₅(H₂O)]³⁺.^[2] Aunque el tamaño del ion involucra una difusión lenta dentro de los poros de las zeolitas, una comparación con el diámetro cinético del ion [Rh(NH₃)₅(H₂O)]³⁺ (7.2 Å) con las aperturas de poro de las zeolitas Y (7.4 Å) y β (6.4 Å) sugiere que la difusión es más rápida en la zeolita Y, accediendo con mayor facilidad a los sitios de intercambio de la zeolita.^[3] Además, la zeolita Y posee cavidades de mayor espacio (11.24 Å) con respecto a las cavidades de la zeolita β (6.68 Å) que permiten hospedar a una mayor cantidad de iones de Rh.^[4] Por lo tanto, la zeolita β presenta mayores restricciones difusivas y por ende una menor capacidad de intercambio por unidad de masa.

Otro factor importante es la disposición de los sitios de aluminio de intercambio iónico en una concentración alta de secuencias O-Al-O-Si-O-Al-O requerida para llevar el intercambio del ion trivalente.^[5] Para ambas zeolitas, la concentración de estas secuencias es menor que la concentración de las secuencias O-Al-O-(Si-O)_{3,4}-Al-O. Por lo tanto, se alcanzaron niveles máximos de intercambio iónico alrededor de 1% en peso de Rh.

La preparación de partículas de metal soportadas sobre las zeolitas involucra al menos dos pasos, el intercambio iónico y la reducción, sin embargo, se requiere un pretratamiento previo a la reducción en función de controlar la dispersión final del metal. Se ha demostrado que la calcinación antes de la reducción es la etapa más importante en la preparación de partículas de metal con alta dispersión (>80) dentro de los poros de las zeolitas. Por medio de estudios de caracterización como TPO, XRD, TEM, entre otros, se ha demostrado que el pretratamiento por calcinación controla la ubicación de los

cationes y por ende su capacidad de reducibilidad, migración y aglomeración.^[7] Sin embargo, no hay condiciones estándar que se puedan aplicar a todos los metales intercambiados en la zeolitas debido a diversos factores como: el contra-ion de la zeolita (Na^+ , NH_4^+ , H^+), temperatura de intercambio iónico y la relación Si/Al. Estos factores afectan la ubicación del metal, la reducibilidad, la facilidad de los átomos a migrar hacia la superficie eterna y a sinterizarse.^[8]

6.1.2 TGA

Una vez incorporado el complejo de rodio sobre la estructura de la zeolita, es indispensable la remoción de los ligandos NH_3 y activar la fase metálica para promover las rutas de hidrogenación. Las curvas de derivada de pérdida en peso por TGA, para las muestras Rh-HY y Rh-H β , mostraron diferentes intervalos de descomposición del complejo de rodio, así como diferencias significativas en las formas de los perfiles de la derivada de pérdida en peso. La muestra Rh-HY mostró una curva de desorción y descomposición de los ligandos NH_3 en el intervalo de 240-420 °C mientras que la muestra Rh-H β mostró dos intervalos de pérdida en peso; un pico mayoritario entre 270-420 °C y otro pico entre 510-570 °C. Con respecto a la formas de la curvas, para el catalizador Rh-H β se observa un pico más centralizado que el pico detectado para la zeolita HY, esta última mostró una curva de pérdida en peso más amplia.

6.1.3 TPO

Los resultados por TPO confirman que el proceso de descomposición de pérdida en peso se debe a la oxidación parcial del complejo $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ hasta alcanzar el máximo consumo de oxígeno para producir los óxidos de rodio, RhO^+ y Rh_2O_3 . Al igual que los resultados por TGA, la curva de oxidación para la muestra Rh-HY fue amplia mientras que para Rh-H β presentó dos picos mejor definidos. El catalizador Rh-HY mostró 4 picos entre 180-420 °C con tres máximos a 263 °C, 305 °C y 357 °C y un valor mínimo a 386 °C. En el caso de la muestra Rh-HB se presentaron 3 picos en el intervalo 240-450 °C en conjunto con dos máximos a 314 °C y 375 °C y una mínimo a 395 °C. Adicionalmente, se presentó otros dos picos a mayores temperaturas de calcinación en un intervalo 500-560 °C con dos valores mínimos 519 °C y 555 °C. Esto refleja que la oxidación del complejo de Rh en la zeolita HY se realizó paso a paso mientras que la oxidación del complejo de Rh en la zeolita β se llevó a cabo en solo dos etapas.^[9]

El punto de inflexión indica un cambio abrupto derivado de la descomposición de los últimos ligando que están más fuertemente adsorbidos al ion Rh^{+3} . Además, debido a la diferencia en las temperatura de calcinación entre las zeolitas, se propone una mayor interacción del complejo de rodio con los sitios de intercambio de la zeolita β en comparación los sitios de intercambio de la zeolita HY.^[10] La forma de los perfiles de oxidación mostró estar definida por la estructura y porosidad típica de cada zeolita.^[9] Por último, además de descomponer los ligandos de NH_3 , el proceso de oxidación promueve

la formación de partículas de óxido de rodio dentro de los poros y cavidades de las zeolitas.^[11] Por lo tanto, la temperatura de calcinación determina la cantidad de iones de Rh que permanecen dentro de las zeolitas.^[2]

6.1.4 TPR

Posterior a la calcinación, debe realizarse un proceso de reducción para producir las especies activas metálicas de Rh con la finalidad de promover la ruta de hidrogenación. Para minimizar la difusión y aglomeración de los átomos de metal, las temperaturas de reducción deben mantenerse tan bajas como sea posible y que permita reducción de los óxidos (RhO^+ , RhO_2 o Rh_2O_3) o cationes libres (Rh^+ , Rh^{+3}). La reducibilidad estas especies dependerá de su interacción con los aniones de la estructura de la zeolita (AlO_2^-) relacionada con la localización y coordinación de las especies.^[12]

Para ambos catalizadores Rh-HY y Rh-H β calcinados a 400 °C no se observaron picos significativos de consumo de H_2 entre 40 °C y 400 °C. Como se pudo observar por los análisis por TGA y TPO, la calcinación a 400 °C descompone en su mayoría los ligandos NH_3 , produciendo principalmente el sesquióxido Rh_2O_3 . Este óxido se reduce a temperaturas cercanas 40 °C, por lo cual no se pudo identificar su presencia en las zeolitas.^[13] El catalizador Rh-H β , a temperaturas mayores a 400 °C, presentó un pico adicional de reducción. Para la muestras calcinadas a 300 °C, ambas zeolitas muestran un mayor consumo de hidrogeno alrededor de 150 °C, que se asigna a la reducción parcial del rodio ligado a NH_3 . Sin embargo, la reducción directa de estos residuos $\text{Rh}(\text{NH}_3)_x$ llevaría a un migración hacia la superficie externa así como a la aglomeración del metal en partículas más grandes por lo que se perdería la proximidad entre los sitios ácidos dentro de la zeolita y el metal.^[11]

6.1.5 SEM-EDS

Los resultados por SEM-EDX, mostraron que la estructura típica de la faujasita es más sensible a modificarse que la estructura tipo BEA, durante la síntesis de los catalizadores. La zeolita HY mostró una disminución en la relación Si/Al después de activar el rodio intercambiado Rh-HY-R mientras que la relación Si/Al se mantiene prácticamente constante para la zeolita H β a lo largo del proceso de síntesis. Los principales cambios estructurales podrían haberse presentado en el momento de intercambio por las condiciones acidas de la solución de la sal de rodio, antes ($\text{pH}_{\text{natural}} = 3.8$, 80°C) y después de los tres días intercambio ($\text{pH}_{\text{intercambio}} = 2.5$, 80 °C).

Además, los resultados por SEM-EDS para ambas zeolitas mostraron que las relaciones de Rh/Al se mantuvieron prácticamente constante a lo largo del área de análisis. El coeficiente de variación de Rh/Al entre 20 áreas aleatorias de análisis EDS fue aproximadamente del 2% lo cual permite sugerir que existe una distribución

homogénea del Rh en las zeolitas. La relación Rh/Al sobre la zeolita HY fue ligeramente mayor (0.14) en comparación con la zeolita B para ambas cargas de metal (0.12). Esto es consistente debido a que la zeolita β tiene una menor relación de Si/Al, es decir, una mayor cantidad de aluminio. Además, las relaciones Rh/Al aumentan para cada zeolita cuando se incrementó la cantidad de rodio en la solución de intercambio indicando un aumento de la capacidad de intercambio de rodio sobre la zeolita.

6.1.6 TEM-EDS

Los microscopios permitieron observar que el material Rh-HY contiene partículas que son más fáciles de identificar que el material Rh-HB, en donde este último no fue posible evidenciar las partículas de Rh.^[14] Sin embargo, por medio de los análisis por TEM-EDX fue posible confirmar la presencia de rodio, y por lo tanto se puede sugerir que este material contiene en su mayoría partículas por debajo de 1 nm.^[15]

6.1.7 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los soportes antes y después de incorporar el Rh se evaluó por medio de la fisisorción de N₂. Los soportes, HY y H β , mostraron isothermas del tipo I/II y histéresis del tipo IV^[18], que son típicas de la presencia de microporos. En este caso, la formación de la monocapa a baja presión relativa fue el proceso que prevaleció mientras que a altas presiones relativas se presentó el proceso de adsorción multicapa. Las isothermas son características de la presencia simultánea de micro- y meso- poros. Además, se observó un rápido incremento a bajas presiones seguido de una meseta que corresponde al llenado de los microporos con un volumen mayor de nitrógeno sobre la zeolita HY-C en comparación con la H β . Después, la adsorción continuó en los mesoporos revelando un volumen mayor de nitrógeno adsorbido a $P/P_0 = 0.99$ para las zeolitas H β .

En ambas zeolitas, se observó una histéresis la cual ha sido descrita como efecto de la condensación por capilaridad en los mesoporos. Por lo tanto, la adsorción de N₂ ocurrió a mayores P/P_0 en H β que en HY-C sugiriendo que existe un mayor diámetro de mesoporos para H β .^[18] En particular, el volumen de los mesoporos corresponde al 85% del poros totales de la zeolita H β pero menos del 32% en el caso de la zeolita HY-C. La zeolita H β cuenta con una mayor área superficial externa ($189 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vs $109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), pero con un menor porcentaje (69% vs 84%) con respecto al total de área superficial.

Posterior a los procesos de intercambio iónico, calcinación y reducción, ambas zeolitas mostraron cambios significativos en sus propiedades texturales, siendo más notorio el cambio para la zeolita HY-C. La zeolita HY-C mostró un drástico incremento en el llenado del microporo con un cambio de la meseta a un incremento lineal del nitrógeno adsorbido mientras la zeolita H β la meseta se mantuvo constante. También, para HY-C se observó una mayor área de la histéresis sugiriendo el aumento de la

mesoporosidad, así como una aumento a presiones relativas bajas $P/P_0 = 0.4$ donde sugiere que estos mesoporos no están bloqueados. Los cambios de la propiedades texturales para HY-C fueron el área total superficial, área externa superficial y volumen total de poro mientras los cambios para H β se presentaron para el área externa y volumen total. Después de la adición y activación del rodio, el volumen de los mesoporos corresponde al 89% del poros totales de la zeolita H β y menos del 66% en el caso de la zeolita HY-C. La zeolita H β cuenta con una menor área superficial externa ($214 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ vs $473 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), pero mantuvo un menor en porcentaje (65% vs 49%) con respecto al total de área superficial. La creación de nuevos mesoporos permite que mayor cantidad de nitrógeno acceda a los microporos o cavidades más pequeñas, siendo este efecto menos notorio para H β . Para ambas zeolitas, el diámetro de poro promedio se mantuvo constante.

6.1.8 DRX

El efecto del método de preparación sobre la integridad de la estructura de la zeolitas se realizó por medio del análisis DRX. La comparación de los patrones de difracción entre cada procedimiento de síntesis mostró que la calcinación del soporte, incorporación del rodio por medio del intercambio iónico Rh-HZ-IE y la formación de la partículas de rodio Rh-HY-R no causaron alteración observable en la estructura de la zeolitas. Los cambios que se observaron se reflejaron en cambios en la intensidad de picos y desplazamiento en los ángulos de difracción. El principal cambio que se observó fue sobre el primer pico de difracción durante el proceso de calcinación de la zeolitas patrón HY y NH $_4$ -B, en donde la intensidad de los picos de difracción aumentó aproximadamente un 40 % y 30% respectivamente.

El proceso de intercambio iónico seguido de la activación por calcinación-reducción mostró una menor intensidad en todo el dominio de 2θ y con una disminución hacia ángulos menores que la muestras patrón. La disminución de la intensidad de los picos de DRX ha sido reportado como evidencia de la presencia una mesoporosidad intracristalina, la cual causa una difracción menos efectiva.^[19] La difracción menos efectiva, se debe a que la mesoporosidad que se origina introduce interrupciones en la repetición de la estructura del cristal de la zeolita. De hecho, como pudo observarse que el volumen de microporosos y la cristalinidad disminuyeron con el aumento del volumen de mesoporos. Finalmente, no se observaron picos de difracción de partículas de rodio en ninguna de las zeolitas por las bajas concentraciones de Rh y sus pequeños tamaños de partículas por debajo del límite de detección, como se mostró por TEM. Se ha reportado para catalizadores similares, Rh/NaY una dispersión del metal cercana al 100%.^[15]

6.1.9 ^{27}Al MAS NMR

La ubicación y distribución de los átomos de Al en la estructura de las zeolitas han mostrado desempeñar un papel importante en la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos en los procesos catalíticos. Desde el punto de vista de la distribución de los átomos de Al en las zeolitas ricas en silicio, se han reportado dos principales especies: átomos aislados de aluminio y secuencia Al-Si-Si-Al en un solo anillo.^[20] Por medio de los análisis de Al RMN, se determinó los átomos de aluminio que están localizados dentro y fuera de la estructura de la zeolita. Con respecto a las zeolitas patrón, se observó que la zeolita HY cuenta con una baja relación entre los sitios FAL (Al(IV)) y EFAL (Al(VI)) mientras que la zeolita $\text{NH}_4\text{-}\beta$ solo presentó especies FAL. La presencia de especies EFAL, indica un proceso previo de desaluminación de la zeolita patrón HY con bajas relaciones Si/Al (2.3) y así obtener altas relaciones Si/Al (>10).^[21]

Posteriormente, el proceso de calcinación de las zeolitas patrón tuvo un mayor efecto sobre los sitios FAL en la zeolita HY produciendo una mayor cantidad de sitios EFAL en comparación con la calcinación de $\text{NH}_4\text{-}\beta$. Cabe mencionar que la que la zeolita $\text{NH}_4\text{-}\beta$ se calcinó para obtener la forma protónica $\text{H}\beta$ mientras que la zeolita HY (forma protónica) se calcinó para “limpiar” su superficie, así como tener las mismas condiciones de calcinación para descomponer el precursor de rodio.

La zeolita $\text{NH}_4\text{-}\beta$ mostró ser estable a pesar de que la calcinación del catión amonio NH_4^+ produce H_2O a altas temperaturas (450-600 °C), lo cual que ha sido reportado que lleva a la desaluminación. Los efectos de las especies EFAL, tales como Al^{3+} , $[\text{AlO}]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, y $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ deben ser considerada en el sentido que actúan como receptores de electrones y son identificadas como sitios ácidos Lewis.^[22] Además, las especies EFAL han mostrado ser importantes para promover las propiedades catalíticas de las zeolitas como las reacciones de sustitución y condensación.^[23,24]

La presencia de especies EFAL en las zeolitas puede considerarse como activadores efectivos del anillo aromático, facilitando la reacción de sustitución^[25] o hidrogenación.^[26] El método de intercambio iónico y del proceso de activación no promovió la formación de especies FAL. La presencia de rodio, en ambas zeolitas, se refleja en un ligero ensanchamiento del pico característico de los tetraedros de Al lo cual indica una interacción entre el rodio y las especies Al^{IV} .

6.1.10 TPD-NH₃

La posibilidad de identificar la fuerza de acidez en los catalizadores bifuncionales permite elucidar sobre las principales rutas de reacción en la HDO de los compuestos fenólicos. A bajas temperaturas, las zeolitas no son capaces de llevar a cabo las rutas de desoxigenación de los compuestos derivados de la lignina como fenol, anisol y guayacol. A altas temperaturas, > 300 °C, los sitios ácidos medio y fuertes son capaces de llevar a cabo la desoxigenación para producir compuestos como benceno, tolueno y xilenos. La adición de rodio permite hidrogenar estos compuestos derivados de la lignina hacia compuestos alifáticos oxigenados permitiendo promover la desoxigenación sobre los sitios ácidos, aun a temperaturas bajas, <200 °C. Sin embargo, una alta densidad de sitios fuertes llevaría a la formación de compuestos poliaromáticos que desactivarían el catalizador. Por lo tanto, es necesario un balance adecuado entre la cantidad de sitios ácidos de diferente fuerza de acidez y las partículas de rodio.

La distribución de la fuerza de acidez los sitios ácidos en las muestras se llevaron a cabo por medio de la termodesorción de NH₃, TPD-NH₃. La cantidad de sitios ácidos se determinó por el aumento en peso del NH₃ adsorbido a 120 °C, en los experimentos por TGA. El dominio de temperatura para los sitios ácidos débiles se estableció entre 120-250 °C, sitios ácidos medio entre 250- 400 °C y los sitios ácidos fuertes a temperaturas mayores a 400 °C. Ambas zeolitas mostraron curvas de TPD típicas de su estructura.^[27]

En el perfil de TPD de la zeolita HY-C se pudieron distinguir dos picos alrededor de 240 y 390 °C, indicando la presencia de sitios ácidos débiles y medios. En contraste, la zeolita H β mostró dos picos; uno distintivo alrededor de 250 °C y un pico ancho entre 300 °C y 500 °C, indicando una mayor fuerza de acidez. La cantidad de sitios ácidos fue mayor para la zeolita β , lo cual era de esperarse debido a que la zeolita H β (Si/Al 12.5) tiene una mayor cantidad de aluminio que la zeolita HY (Si/Al 15). Se ha sugerido que los sitios más débiles están localizados cerca de la superficie mientras que los sitios medios y fuertes están localizados en los microporos y cavidades de las zeolitas.^[28]

Posterior a la incorporación y activación del Rh, las zeolitas mostraron un incremento en la adsorción de NH₃ y manteniendo la misma forma del perfil de desorción de la zeolita HY-C. La muestra Rh-H β -R, presentó una tendencia similar al perfil de H β dentro del dominio de los sitios ácidos débiles y fuertes mientras que en el rango de sitios medios mostró un pico adicional con un máximo alrededor de 300 °C. El aumento de la adsorción de amoníaco de Rh-HY-R esta principalmente ligada al incremento de la mesoporosidad que permite que el NH₃ acceda a una mayor cantidad de sitios activos. En el catalizador Rh-H β -R, el aumento de la acidez se presentó por el efecto incrementar

la mesoporosidad de la zeolita $\text{NH}_4\text{-}\beta$ y por la deposición las partículas rodio en las zeolitas.^[29]

6.2 Discusión de la actividad

6.2.1 HDO de guayacol en soportes

Antes de la incorporación de rodio, se compararon las actividades catalíticas de los soportes HY y H β a diferentes condiciones de temperatura y flujo másico de guayacol.

Los resultados de la hidrodeshidrogenación de guayacol sobre las zeolitas calcinadas mostraron que la conversión de guayacol depende del tipo de soporte. Ambas zeolitas mostraron tendencia similares de desactivación similares a 250 °C y 1.0 h⁻¹, a tiempos cortos de reacción. Los únicos productos que se detectaron fueron metilguayacoles, metilcatecoles y veratrol (1,2-dimetoxibenceno). En la zeolita β , a tiempos largos de reacción, se observó una inflexión en la curva de desactivación que es característica de la formación de coque y obstrucción de poros dentro de los poros.^[30]

A 300 °C, se observó un aumento de la conversión de guayacol del 30% para ambas zeolitas, con respecto al último punto de reacción a 250 °C. Tanto HY como H β formaron productos de desoxigenados como benceno, tolueno, xilenos, naftaleno y antraceno. Esto indica, que los sitios ácidos juegan un papel importante para promover la adsorción-desorción de moléculas oxigenadas que puedan envenenar los sitios activos y obstruyan los poros de las zeolitas. Previos estudios, han sugerido que la actividad en la desoxigenación de compuestos fenólicos se debe a una transferencia de hidrogeno entre el solvente, el reactivos, así como sus productos.^[31]

Se ha reportado que la zeolita β contiene una alta concentración de sitios Lewis pertenecientes a los Al tetraédricos mientras que en la zeolita HY la mayoría de sus tetraedro esta definidos como sitios ácidos Brønsted. Sin embargo, como se indicó por ²⁷Al-RMN una alta densidad de especies EFAL están presentes en la zeolita HY que pueden actuar como sitios ácidos Lewis. Aunque no se reportó análisis del tipo de acidez por IR de piridina adsorbida, Foo y col.^[32] reportaron para la misma zeolita β una concentración 660 $\mu\text{mol/g}$ de sitios ácidos Lewis y 450 $\mu\text{mol/g}$ de sitios ácidos Brønsted. El total de sitios ácidos fue cercano al determinado por nuestro grupo de trabajo por análisis TGA de NH_3 adsorbido a 120 °C, 1100 $\mu\text{mol/g}$ vs 1074 $\mu\text{mol/g}$. También, mostraron espectros de ²⁷Al-RMN los cuales fueron similares a los obtenidos en nuestros análisis. Por lo tanto, resultados similares en conversión entre ambas zeolitas en la HDO de guayacol indican ser coherentes con respecto al tipo de acidez que presentaron.

6.2.2 HDO de los catalizadores 0.9Rh-HY-R y 0.7Rh-H β -R

La actividad catalítica de los soportes dopados con rodio, 0.9Rh-HY-R y 0.7Rh-H β -R, se comparó en un amplio dominio de temperatura entre 150-250 °C, que ha sido demostrado que son las temperatura efectivas en la hidrodeseoxigenación de guayacol. En este rango de temperatura las diferencias en la conversión de guayacol y la selectividad hacia compuestos desoxigenados fueron más notables a 150 °C y 200 °C. Al inicio de la reacción, a 150 °C, el perfil de desactivación para la zeolita HY mostró un decaimiento más suave en comparación con H β , la cual presentó una desactivación drástica a los 50 min de tiempo reacción. Además, la desactivación para HY mostró ser continua y sin alcanzar un valor estable con una conversión final del 20 % mientras que la desactivación para H β se estabilizó a una conversión alrededor del 30%. Esto indicaría que la zeolita β tiene mejor desempeño catalítico, sin embargo, la zeolita HY mostró una mayor selectividad hacia compuestos desoxigenado con un valor cercano al 40% mientras la zeolita β alcanzó una conversión de productos de oxigenados alrededor del 10%.

Un comportamiento similar se observó al aumentar las temperatura, a 200 °C, donde el incremento de conversión fue mayor y más estable para la zeolita β . Un valor cercano al 100% se observó para la zeolita β mientras que la zeolita HY mostro un máximo de conversión, del 80 %. Sin embargo, la selectividad fue mayor a tiempos largos de reacción para la zeolita HY (30%) con respecto a la zeolita β (20%).

Finalmente, a 250 °C, ambas zeolitas alcanzaron una conversión completa pero la zeolita HY mostró ser más selectiva hacia productos desoxigenados con una estabilidad alrededor del 60%. En contraste, la zeolita β al inicio de la reacción a 250 °C muestra una selectividad del 55% seguido de valor máximo cercano a 70% y manteniendo estable por 120 min. No obstante, a tiempos largo de reacción la selectividad hacia productos desoxigenado decae linealmente registrando un valor del 58%. Durante todo el intervalo de temperatura de reacción, el producto mayoritario fue ciclohexano con valores máximo a 250 °C de 48.1% para la zeolita HY y 39.3% para la β . Esto indica una ruta secuencial de hidrodeseoxigenación donde primero ocurrió la hidrogenación del guayacol seguido de una deshidratación y desmetoxilación. Otro productos derivados del aumento de la temperatura, en ambas zeolitas, fueron metilciclohexano, metilciclopentano, y biciclohexil indicando la capacidad de promover las rutas de transquilación, isomerización y condensación, respectivamente.

Una hipótesis que sugiere el decaimiento de la actividad y una menor selectividad hacia ciclohexano en la zeolita β está planteada por una mayor fuerza de adsorción del guayacol y productos oxigenados como catecol y veratrol sobre los sitios ácidos Lewis.^[33] El guayacol, catecol y veratrol forman especies catecolatos y metoxi fenatos, ^[34] lo cual

afecta el grado de hidrodeseoxigenación. Las especies fuertemente adsorbidas bloquean los canales de las zeolitas inhibiendo la difusión de los reactivos hacia los sitios metálicos y por lo tanto disminuyendo la actividad.

Consecuentemente, menores rendimientos hacia productos desoxigenados se encontraron en la zeolita β en comparación con la zeolita HY. En el caso de la zeolita HY, este efecto perjudicial se compensa por la presencia de una mayor apertura de poro, mayor área superficial total, área superficial externa y una mayor mesoporosidad. Estas propiedades texturales permitirían a los reactivos y productos difundirse más rápido a través de la estructura de la zeolita tipo faujasita.

6.2.3 Efecto del WSHV

Con la finalidad de establecer con mayor certeza la estabilidad de los catalizadores Rh-Zeolitas en la HDO de guayacol a 250 °C, las evaluaciones catalíticas se realizaron a mayores tiempos de reacción y mayor WSHV.

A 1.1h⁻¹, ambas zeolitas mantuvieron una conversión completa de guayacol por 300 min. Se observó una mayor selectividad hacia compuestos desoxigenados para el catalizador en base a la zeolita β . Sin embargo, a tiempos largos la selectividad disminuyó hasta alcanzar un valor cercano 60% mientras que la selectividad hacia desoxigenados para la zeolita HY se mantuvo alrededor de 55%. Al aumentar el flujo másico de guayacol, 2.2 h⁻¹, la desactivación para la zeolita HY fue inmediata con un decaimiento lineal. En contraste, la zeolita H β muestra una ligera desactivación los primeros 60 min seguido de una desactivación lineal y sin tendencia a estabilizarse. Con respecto a la selectividad de productos desoxigenados, se observaron diferentes perfiles de desactivación entre ambas zeolitas. La selectividad de desoxigenados de la zeolita HY disminuyó gradualmente hasta estabilizarse en valores cercanos a 40% mientras que la zeolita H β mostró tres etapas de decremento; 50% en los primeros 60 min luego disminuyó a 40% seguido de un decaimiento lineal y sin mostrar un valor estable con un valor final 30%.

La distribución de productos se comparó como función al tiempo de reacción inicial, medio y final a WSHV de 1.1h⁻¹ y 2.2h⁻¹. A 1.1 h⁻¹, la selectividad hacia metilciclopentano y metilciclohexano fue mayor para zeolita β indicando una preferencia hacia la transalquilación e isomerización que es característica de este tipo de zeolita. La selectividad hacia ciclohexano fue mayor para zeolita HY. Esta diferencia en selectividad hacia metilados e isómeros puede enfocarse en el sentido que la zeolita β tiene una mayor fuerza de acidez. A 2.2 h⁻¹, la selectividad hacia ciclohexano disminuyó para ambas zeolitas, en donde la desactivación se relacionó con la formación de ciclohexanona.

En resumen, la zeolita HY mostró ser más estable y selectiva hacia compuestos desoxigenados en comparación con la zeolita H β . Un mejor desempeño de la zeolita HY puede estar relacionada hacia sus propiedades textural, debido a que esta posee una mayor área superficial, mayor apertura de poro y cavidades más grandes que permiten una mejor distribución del reactivo y productos.

6.2.4 Efecto de la cantidad de Rh

Una propuesta para incrementar la estabilidad y selectividad hacia desoxigenados fue aumentar la cantidad de Rh. La zeolita HY alcanzó un máximo DE 1.11 % en peso de Rh mientras la H β obtuvo un máximo del 0.94%.

A 150 °C, la zeolita H β alcanzó una mayor conversión y estabilidad que la zeolita HY, en donde la primera zeolita alcanzó la estabilidad (conversión c.a. 50%) entre 60-300 min de reacción mientras la segunda zeolita mostró un decaimiento continuo con una tendencia a estabilizarse aparentemente entre 40-30% después de 300 min de tiempo de reacción. La adición de una mayor cantidad de rodio no tuvo un efecto significativo en la selectividad hacia desoxigenados, además, ambas zeolitas mostraron perfiles de desactivación y selectividades similares hacia ciclohexano con respecto a los materiales con menos cantidad de Rh. La metoxiciclohexanona fue el único producto adicional que se detectó a 150 °C en el caso de la zeolita β .

A 200 °C, la zeolita β alcanzó una conversión completa y estable en la HDO de guayacol, durante 250 min. Aunque la zeolita HY no alcanzó una conversión completa, se estabilizó alrededor de 90%. Para ambas zeolitas, la selectividad hacia desoxigenados fue estable alrededor de 50%. Una mayor formación de productos oxigenados se observó sobre la zeolita HY. Como productos relacionados con la desactivación, la zeolita HY favoreció la formación de ciclohexanona y la H β favoreció la formación de biciclohexil-2-ona. El aumento en la selectividad hacia ciclohexanona se vio refleja en una disminución de la selectividad hacia ciclohexano mientras en la H β la selectividad de ciclohexano se mantuvo constante pero la selectividad a biciclohexil disminuyó a causa del incremento de biciclohexil-2-ona.

A 250°C, ambas zeolitas se mantienen una conversión del 100 % durante 120 min. Notablemente la conversión hacia desoxigenado fue mayor para la zeolita β en comparación con la zeolita HY, 85% vs 70%. Este diferencia favorable para la H β se vio reflejado hacia una mayor cantidad de 2-metilpentano, metilciclopentano, ciclohexeno y dimeticiclohexano. Sin embargo, la selectividad hacia ciclohexano y biciclohexil fue mayor en la zeolita HY.

6.2.5 Efecto del WSHV

Con el fin de obtener una evaluación catalítica más completa sobre la estabilidad de los catalizadores, se probaron los catalizadores a la temperatura óptima. La HDO de guayacol sobre 1.1Rh-HY-R y 0.9Rh-H β -R se llevaron a 250 °C y WSHV = 2.0 h⁻¹ y 4.0 h⁻¹

A 2.0 h⁻¹, ambas zeolitas mostraron ser estables con una conversión completa durante 300 min. También, la selectividad hacia desoxigenados fue similar para ambas zeolitas alrededor de 60%. En la HDO de guayacol, la zeolita HY mostró ser selectiva hacia productos alifáticos que son 3-metilpentano, metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano y biciclohexil mientras que para la zeolita H β , además de estos productos, se detectaron ciclohexeno y ciclopentilmetil-ciclohexano. No se mostraron diferencias significativas en la selectividad hacia productos alifático entre la zeolita HY y H β .

A mayor flujo másico de guayacol, 4.0 h⁻¹, se observó en la zeolita HY un decaimiento lineal de su actividad mientras la zeolita H β se mantiene estable durante el mismo intervalo de tiempo de reacción 150 min. La selectividad hacia productos desoxigenados en la H β resultó ser mayor que HY, sin embargo, después de este intervalo la zeolita β mostró una pérdida de la selectividad. La pérdida de actividad para la zeolita HY y H β está relacionada con la producción de ciclohexanona. Por lo tanto, es posible que una fracción del Rh este siendo envenenada por la formación de coque.

En resumen, un aumento en la cantidad de rodio incremento la estabilidad y selectividad hacia desoxigenados en ambas zeolitas. A mayor flujo másico de guayacol, la zeolita H β mostró ser la más estable y selectiva que la zeolita HY, en el mismo intervalo de tiempo de reacción.

6.2.6 Comparación del rendimiento catalítico y la estabilidad entre las zeolitas y los catalizadores Rh-HZeolitas

El bajo rendimiento de productos como benceno, fenol, anisol y sus productos metilados, al utilizar las zeolitas sin Rh a 300 ° C como catalizador de guayacol HDO, es consistente con la eliminación de oxígeno de C_{aromatico}-OCH₃ (grupo metoxi) y C_{aromatico}-OH (grupo hidroxilo) que se encuentra en los sitios ácidos más fuertes dentro de los canales y cavidades del soporte. A esta temperatura, los sitios ácidos promueven la adsorción y activación de ambos enlaces C-O de guayacol. Además, las tasas de desmetilación y transalquilación aumentan a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, se favorece la formación de productos de condensación (coque), lo que condujo a la desactivación del catalizador. Estos productos se depositan en la superficie

de la zeolita, envenenando los sitios ácidos y obstruyendo los canales y cavidades del soporte.

La adición de Rh inhibe las reacciones de formación de coque al promover como primera etapa la hidrogenación de los compuestos aromáticos oxigenados. Como segundo paso, la desoxigenación del compuesto alifático resultante se cataliza por los sitios ácidos presentes en las zeolitas. El producto más abundante que resulta de este proceso de dos pasos es un hidrocarburo desoxigenado (ciclohexano). Este tipo de catalizadores bifuncionales también sufren reacciones secundarias de desactivación que aumentan a medida que aumenta la velocidad de alimentación del reactivo. Esto indica que la estabilidad del catalizador depende de su relación de sitios ácidos y metálicos. Una alta relación favorece las reacciones de desmetilación que conducen a productos precursores de coque, como el catecol, que finalmente envenenan los sitios activos del catalizador. Una baja proporción, inhibe la formación de productos de alto peso molecular y extiende la vida útil del catalizador, como se observó para 0.9Rh-HY-R y 0.7Rh-H β -R cuando se usa guayacol como reactivo.

6.3 Relación estructura-actividad catalítica.

6.3.1 Efecto de la estructura de soporte sobre la actividad catalítica de HDO

El análisis de TPD-NH₃ indicó que tanto las muestras de HY-C y H β mostraron una alta concentración relativa de sitios de ácidos débiles y medios. La zeolita β mostró un contribución de sitios ácidos de mayor fuerza acida, mayor a 400 °C. Los espectros de RMN de ²⁷Al mostraron un aumento de las especies EFAL tras la calcinación en las zeolitas. Los resultados de ²⁷Al-MAS-NMR y en relación con TPD-NH₃, en las muestras de HY-C y H β , concuerdan con estudios previos que sugieren que las especies EFAL puede actuar como sitios ácidos de Lewis.^[35] Cabe mencionar, que la zeolita β es conocida por poseer sitios ácidos Lewis de naturaleza FAL. A pesar de los cambios inducidos por la calcinación de la zeolita original, los refinamientos de Rietveld de los patrones de DRX mostraron que las zeolitas no exhibieron cambios estructurales significativos de sus fases características.

A la temperatura de reacción más alta, 300 °C, la presencia de sitios de fuerza ácida media (Brønsted y Lewis), son capaces de realizar la desoxigenación de guayacol por las rutas de desmetilación y deshidroxilación. Por debajo de 300 °C, los sitios ácidos más débiles (señal TPD entre 120 °C y 300 °C) promovieron sólo reacciones de desmetilación y transalquilación, lo cual, dio como resultado, productos como catecol, 3-metilcatecol, 4-metilcatecol y veratrol. Tanto el guayacol como estos productos oxigenados se adsorben fuertemente en la superficie de la zeolita, lo que disminuye el número de sitios ácidos disponibles. ^[14] Tanto la formación de coque, como la adsorción

del producto oxigenado, conducen a la desactivación del catalizador a medida que se obstruyen los canales y las cavidades de la zeolita.

Los análisis de TPD y ^{27}Al -MAS-RMN mostraron que la incorporación de Rh, utilizando el método de intercambio iónico, no afectó la fuerza de los sitios ácidos presentes en la zeolita, ni la distribución relativa de FAL y EFAL. Solamente, se notaron cambios en un incremento de la cantidad de sitios ácidos medio en la zeolita β . En la zeolita HY, la inserción del metal afectó otras propiedades de la zeolita, tales como el área de la superficie total, el volumen de poro, área de la superficie interna y el área de la superficie externa. La zeolita H β solo mostró cambios en el área superficial externa y el volumen de poro. Estos resultados indican que el aumento de la actividad y la selectividad hacia productos HDO sin oxígeno, no está únicamente relacionado con la adición de la función metálica sino que también está relacionado con el aumento de la mesoporosidad y el área de superficie de las zeolitas. El aumento en la mesoporosidad aumenta la difusión de los reactivos y productos dentro de los canales y cavidades del soporte.^[36,37]

El catalizador basado en Rh se diseñó para catalizar los dos tipos de reacciones requeridas para el HDO del guayacol y producir productos principalmente desoxigenados como metilpentano, metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano. En todas las reacciones de HDO catalizadas por Rh-HZeolitas, el aumento de la temperatura de reacción mejoró la estabilidad del catalizador, la conversión y la velocidad de formación de ciclohexano. A 250 °C, los sitios ácidos débiles y de fuerza media promueven la deshidratación y la desmetoxilación de los productos provenientes de la hidrogenación del guayacol, transformando, por ejemplo, metoxiciclohexanol en ciclohexano. A la temperatura más baja de reacción, 150 °C, los sitios ácidos de fuerza media pueden promover la desoxigenación de los compuestos alifáticos oxigenados, mientras que los sitios ácidos débiles simplemente adsorben estos compuestos lo que lleva a su rápida desactivación.

Bibliografía

- [1] D. Farrusseng, A. Tuel, in *Encapsulated Catalysts*, ed. Samahe Sadjadi, Elsevier, Chapter 11, 2017, 335–386.
- [2] T.T.T. Wong, A. Yu. Stakheev, W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 7733.
- [3] <http://www.iza-online.org>
- [4] M.M.J. Treacy, M.D. Foster, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 118, 106.
- [5] J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 2012, 54, 135–223.
- [6] Z.R. Zhu, Q.L. Chen, Z.K. Xie, W.M. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 88 (2006) 16.
- [7] T. Kubo, H. Arai, H. Tominaga, T. Kunugi, *Bull Chem Soc Jpn* 1972, 45, 607.
- [8] P. Gallezot, A. Alarcon Díaz, J. A. Dalmon, A. J. Renouprez, B. Imelik, *J Catal* 1975, 39, 334.
- [9] S. T. Homeyer, W. M. H. Sachtler, *Journal of Catalysis* 1989, 117, 91–101.
- [10] R.D Shannon, J. C. Vedrine, C. Naccache, F. *Journal of Catalysis* 1984, 88, 431–447.
- [11] B. F. Chmelka, G. T. Went, R. Csencsits, A. T. Bell, E. E. Petersen, C. J. Radke, *J. Catal.* 1993, 144, 506–524.
- [12] J. B. Uytterhoeven, *Acta Phys Chem. Szeged* 1978, 24, 53.
- [13] V. Schunemann, B. Adelman, W. M. H. Sachtler, *Catalysis Letters* 1994, 27, 259–265.
- [14] A. Tonscheidt, P. L. Ryder, N. I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *Zeolites* 1996, 16, 271–274.
- [15] J. Zhang, L. Wang, Y. Shao, Y. Wang, B. C. Gates, F. S. Xiao, *Angewandte Chemie - International Edition* 2017, 56, 9747–9751.
- [16] W. M. H. Sachtler, *Accounts of Chemical Research* 1993, 26, 383–387.
- [17] L. Guzzi, I. Kiricsi, *Applied Catalysis A: General* 1999, 186, 375–394.
- [18] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem* 2015, 87, 1051–1069.
- [19] N. Linares, A. Sachse, E. Serrano, A. Grau-Atienza, E. O. De Oliveira Jardim, J. Silvestre-Albero, M. A. L. Cordeiro, F. Fauth, G. Beobide, O. Castillo, J. García-Martínez, *Chem. Mater.* 2016, 28, 8971–8979.
- [20] J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlova, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2012, 54, 135–223.
- [21] P. Bodart, J.B. Nagy, G. Debras, Z. Cabelica, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 5183.
- [22] A. Primo, H. García, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 7548–7561.
- [23] M.J. Remy, D. Stanica, G. Poncelet, E.J.P. Feijen, P. Grobet, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12440–12447.
- [24] M.A. Kuehne, H.H. Kung, J.T. Miller, *J. Catal.* 1996, 161, 293–304.
- [25] P. S. F. Mendes, G. Lapisardi, C. Bouchy, M. Rivallan, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, *Applied Catalysis A: General* 2015, 504, 17–28.
- [26] Q. Meng, H. Fan, H. Liu, H. Zhou, Z. He, Z. Jiang, B. Han, *ChemCatChem* 2015, 7, 2831–2835.
- [27] F. Lónyi, J. Valyon, *Thermochimica Acta* 2001, 373, 53–57.
- [28] S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, *Journal of Catalysis* 2011, 280, 17–27.
- [29] M. Snáre, I. Kubičková, P. Mäki-Arvela, D. Chichova, K. Eränen, D. Yu Murzin, *Fuel* 2008, 87, 933–945.
- [30] M. Guisnet, P. Magnoux, C. Canaff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 28, 701.
- [31] A. T. To, D. E. Resasco, *Applied Catalysis A: General* 2014, 487, 62–71.

- [32] G. S. Foo, A. K. Rogers, M. M. Yung, C. Sievers, *ACS Catal.* 2016, 6, 1292–1307.
- [33] A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J. P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 15661-15670.
- [34] Q. Meng, H. Fan, H. Liu, H. Zhou, Z. He, Z. Jiang, T. Wu, B. Han, *ChemCatChem* 2015, 18, 2831–2835.
- [35] J. S. Yoon, T. Lee, J. W. Choi, D. J. Suh, K. Lee, J. M. Ha, J. Choi, *Catal. Today* 2017, 293–294, 142–150.
- [36] L. Wang, J. Zhang, X. Yi, A. Zheng, F. Deng, C. Chen, Y. Ji, F. Liu, X. Meng, F. S. Xiao, *ACS Catal.* 2015, 5, 2727–2734.
- [37] E. Shin, M. A. Keane, *J. Catal.* 1998, 173, 450–459.
- [38] E. Shin, M. A. Keane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 883–892.
- [39] P. Serna, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4714–4717.
- [40] K. B. Sidhpuria, P. A. Parikh, P. Bahadur, B. Tyagi, R. V. Jasra, *Catal. Today* 2009, 141, 12–18.
- [41] W. A. Weber, A. Zhao, B. C. Gates, *J. Catal.* 1999, 182, 13–29.

Capítulo VII

Conclusiones y Perspectivas

7.1 Conclusiones

Una serie de experimentos de caracterización nos permitió seguir la evolución química de los sitios metálicos y ácidos en función del método de síntesis del catalizador. Las pruebas de N₂-fisisorción y XRD revelaron que el intercambio iónico del complejo [Rh(NH₃)₅H₂O]⁺³ sobre el soporte de HY y Hβ afectó la estructura de la zeolita original. Los resultados de NH₃-TPD indicaron que los catalizadores basados en Rh tienen sitios ácidos débiles, medios y fuertes. Tal como fue explicado por los experimentos con ²⁷Al-NMR, los sitios activos de zeolita actúan como sitios de Brønsted (FAL) y ácidos de Lewis (EFAL), dando lugar a interacciones cooperativas que promueven la adsorción de compuestos oxigenados y aumentan la actividad catalítica. Los resultados de TGA, TPO, TPR, XPS y TEM confirmaron la presencia de partículas metálicas de rodio libremente expuestas dentro de las cavidades y canales de las zeolitas.

Para todos los catalizadores basados en Rh, el aumento de la temperatura de reacción hasta 250 ° C mejoró la eficiencia de la reacción HDO, generando ciclohexano como el producto principal. En la desoxigenación con guayacol se exhibió una desactivación pronunciada relacionada con un aumento en las cantidades de ciclohexanona, catecol y veratrol, como productos. El aumento en la selectividad de ciclohexanona, el subproducto de desactivación más abundante, en función del tiempo de reacción puede atribuirse a una disminución en la velocidad de hidrogenación debido a la formación de coque en las partículas de rodio. El incremento de la cantidad de rodio prolongó la vida del catalizador al minimizar las reacciones secundarias de desactivación, probablemente debido a una mayor proximidad entre las partículas de rodio y los sitios de ácido de la zeolita. La desactivación persistente del catalizador puede atribuirse a la presencia de sitios ácidos aislados que favorecen la formación y fuerte adsorción de hidrocarburos poliaromáticos (coque) y compuestos derivados de catecol en la superficie del catalizador, bloqueando así los canales de zeolita y envenenando los sitios ácidos.

Diversas comparaciones entre los catalizadores Rh-HY y Rh-H β mostraron que la zeolita H β presentó una mayor actividad y selectividad a tiempos cortos mientras que a tiempos largos de reacción la zeolita HY fue más activa y selectiva. Con respecto a la distribución de los productos la zeolita H β presentó una mayor formación de metilciclopentano, metilciclohexano y biciclohexil. Estas diferencias están relacionadas al tipo de estructura de la zeolita por su porosidad, cavidades y naturaleza de los sitios ácidos. Aunque la zeolita β no presentó una significativa cantidad de sitios octaédricos, esta zeolita presenta una alta disponibilidad sitios ácidos Lewis como especies tetraédricas. En contraste, la zeolita HY presentó una relación alta de sitios tetraédricos/sitios octaédricos, en donde los sitios octaédricos pueden funcionar como sitio ácidos Lewis sugiriendo la posibilidad una sinergia con los sitios ácidos Brønsted.

Las pruebas de HDO de la mezcla anisol/fenol mostraron que aun a bajas temperaturas (150 °C) los catalizadores Rh-zeolitas son activos, estables y selectivos hacia ciclohexano. En comparación con la desactivación rápida en la HDO de guayacol, se sugirió que la pérdida de actividad está relacionada con una fuerte adsorción del guayacol y de sus productos derivados de la desmetilación o deshidrogenación, como catecol y veratrol, respectivamente, que no están presentes en la HDO en la mezcla anisol-fenol. Estos productos y el guayacol son mayores precursores de coque que el fenol y el anisol. Además, la observó una mayor selectividad hacia ciclohexano.

Este trabajo demuestra que los catalizadores en base a zeolitas con alto contenido de sílice dopados con rodio son eficientes para procesos HDO en condiciones relativamente suaves. Nuestros resultados resaltan el sistema de hidrodesoxigenación en fase líquida a alta presión como una alternativa prometedora para mejorar la biomasa derivada de lignina. Se pueden desarrollar materiales de mejor rendimiento y rentables al minimizar el número de sitios de ácido aislados o al usar metales de transición menos costosos, como Ni, Co y Mo. Esperamos que las ideas fundamentales de este trabajo impulsen los esfuerzos futuros para desarrollar Catalizadores bifuncionales altamente eficientes para la hidrodesoxigenación de compuestos ricos en fenólicos.

7.2 Perspectivas

De acuerdo con los resultados de esta tesis, es posible mejorar la actividad en hidrodeshidrogenación al agregar un agente hidrogenante en zeolitas ácidas que ya se usan industrialmente.

En este trabajo se abordaron algunos detalles de la síntesis de dichos materiales preparados a partir de la sal de cloruro de cloropentamina de rodio, sin embargo, al ser zeolitas ricas en silicio, existen muchas variables que no se exploraron que pueden tener efectos importantes en la formación de fases más activas y selectivas. Entre las principales variables que sería interesante explorar, se encuentra la relación entre los sitios ácidos y los sitios metálicos. La adición de un segundo metal que incremente esta relación y permita disminuir la cantidad del rodio sin disminuir la capacidad de hidrogenación. La modificación de los sitios ácidos dentro de la estructura por métodos de desaluminación como tratamientos en solución ácida o tratamientos en vapor de agua.

En cuanto al sistema de reacción, se estableció la importancia de operar en un proceso continuo a alta presión y en fase líquida. Así mismo, se evidenció el efecto de utilizar moléculas con diferentes funcionalidad en el proceso de hidrodeshidrogenación. Por lo tanto, es indispensable realizar pruebas de otras moléculas derivadas de la lignina que pueden llevar a una mejor aproximación en el tratamiento de bio-aceite. Entre ellas, figuran los compuestos sustituidos como o-cresol, m-cresol, 2-metilguayacol o con moléculas con diversas funcionalidades de oxígeno como siringol, veratrol y ácido benzoico. Además, cabría la posibilidad de explorar mayores temperaturas de reacción y el cambio del solvente.

Una vez optimizado el catalizador por cualquier modificación en su síntesis, sería posible extender su aplicación a proceso de co-alimentación entre la HDO del bio-aceite y los procesos termoquímicos de los cortes ligeros del petróleo (gasolina/nafta).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00078

Matricula: 209382061

Hidroxidrogenación de compuestos derivados de la lignina en catalizadores bifuncionales Rh-HY y Rh-H β .

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 25 del mes de julio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES
- DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA
- DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR
- DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO
- DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

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

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ANDRES AUGUSTO GRANADOS FOCIL

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 al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Andrés A. Granados Focil
ANDRES AUGUSTO GRANADOS FOCIL
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALBA BERRANO 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

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

VOCAL

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR

VOCAL

DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO

SECRETARIA

DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO