



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

***“Catalizadores NiWS para la hidroxigenación de guayacol:
efecto del soporte en la actividad catalítica”***

T E S I S

Que presenta:

M. en C. Cindy García Mendoza

Para obtener el grado de:

Doctora en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado:

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Dr. Isaías Hernández Pérez

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Dr. José Luis Contreras Larios

Dr. Trino Armando Zepeda Partida

Iztapalapa, Ciudad de México, marzo de 2021.

DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado a
mi gran amor y compañera
de vida, mi hija Sherlyn.*

*Gracias por hacer que todo
valga la pena.*

¡TE AMO!



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00084

Matrícula: 210383101

Catalizadores NiWS para la hidroxigenación de guayacol: efecto del soporte en la actividad catalítica

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 12:00 horas del día 25 del mes de marzo del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

- DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES
- DR. ISAIAS HERNANDEZ PEREZ
- DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA
- DR. JAVIER RIVERA DE LA ROSA
- DR. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS



CINDY GARCIA MENDOZA
ALUMNA

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

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: CINDY GARCIA MENDOZA

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

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

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

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES

VOCAL

DR. ISAIAS HERNANDEZ PEREZ

VOCAL

DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA

VOCAL

DR. JAVIER RIVERA DE LA ROSA

SECRETARIO

DR. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS

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

RESUMEN

Actualmente, los requerimientos de combustibles a nivel mundial y los problemas medio ambientales relacionados con la emisión de dióxido de carbono a la atmosfera, han motivado la búsqueda de combustibles alternos que provengan de fuentes renovables. En este sentido, la biomasa lignocelulósica ha demostrado ser una alternativa viable para la obtención de combustibles y compuestos químicos de alto valor agregado.

A través de un proceso de pirólisis, la biomasa lignocelulósica es descompuesta en distintos compuestos oxigenados con gran variedad de grupos funcionales, tales compuestos conforman el llamado "aceite de pirólisis". Dicho aceite no puede usarse directamente como combustible debido a las propiedades conferidas por los diversos compuestos que lo conforman.

Para mejorar la calidad del aceite de pirólisis es necesario reducir la cantidad de oxígeno presente a través de un proceso de hidrodesoxigenación catalítica. Los compuestos tipo fenol, derivados de la fracción de lignina, son los que implican un mayor reto para la hidrodesoxigenación debido, principalmente, a su baja reactividad. Entre ellos podemos encontrar, los catecoles, cresoles, el siringol y el guayacol, por mencionar algunos. Por todo esto, es importante conocer las propiedades catalíticas que permitan eliminar los átomos de oxígeno con el fin de obtener combustibles y compuestos químicos de alto valor agregado.

En este trabajo se evaluaron catalizadores NiW soportados en TiO_2 , ZrO_2 y óxidos mixtos de TiO_2 - ZrO_2 en la reacción de hidrodesoxigenación de guayacol. La relación $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ de los óxidos mixtos se varió con el fin de elucidar el efecto del contenido de titanio en la actividad catalítica.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontró que materiales con acidez fuerte pueden favorecer la ruta de desmetilación dando catecol como producto principal, mientras una fuerza ácida media puede ser el sitio activo responsable de la ruptura del enlace C-OCH₃. Por otra parte, la producción de compuestos completamente

desoxigenados estuvo relacionada directamente con el porcentaje de TiO_2 en los catalizadores. Es necesario que la transformación de guayacol ocurra vía la ruta de desmetoxilación para favorecer la producción de fenol y evitar la formación de catecol, que es un precursor de coque, el cual puede provocar la desactivación del catalizador.

También, se observó una relación directa entre la fuerza ácida media del catalizador y la formación de fenol. De todos los materiales NiW probados, el catalizador soportado en TiO_2 fue el que presentó la mayor actividad catalítica por átomo de metal, con una tasa de reacción 62% y 50% más alta que el catalizador NiW/TZ(80/20) y el catalizador de referencia NiW/ Al_2O_3 , respectivamente. Además, se encontró que es necesaria la presencia de una fase sulfurada para obtener un buen rendimiento y selectividad de los catalizadores hacia la obtención de productos completamente desoxigenados.

Así, el contenido de TiO_2 en el soporte y la presencia de azufre demostraron tener un rol relevante en las reacciones de hidrodeshidrogenación de guayacol, al favorecer la ruta de desmetoxilación hacia la producción de fenol y productos completamente desoxigenados como, benceno, ciclohexeno y principalmente, ciclohexanol. Y asimismo, disminuyendo la producción de catecol y productos metilados, conocidos como precursores de coque.

ÍNDICE

CAPÍTULO I <i>Introducción</i>	8
1.1 Generalidades.....	9
1.1.1 Bio-combustibles.....	11
1.2 Hidrodesoxigenación (HDO)	13
1.2.1. Guayacol (2-metoxifenol).....	14
1.3 Catalizadores para la HDO	16
1.4 Referencias	21
CAPÍTULO II <i>Hipótesis y objetivos</i>	25
2.1 Hipótesis	26
2.2 Objetivos.....	26
2.2.1. Objetivo general.....	26
2.2.2. Objetivos particulares	26
CAPÍTULO III <i>Metodología experimental</i>	27
3.1 Síntesis de soportes y catalizadores.....	28
3.2 Evaluación catalítica	29
3.2.1 Análisis cromatográfico de productos de reacción.....	31
3.3 Técnicas de caracterización	33
3.3.1 Fisisorción de N ₂	33
3.3.2 Espectroscopía UV-vis	33
3.3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	33
3.3.4 Desorción a temperatura programada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	33
3.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	34
3.3.6 Descomposición de isopropanol	34
3.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	34
3.3.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	35
3.4 Referencias	35
CAPÍTULO IV <i>Resultados: actividad catalítica</i>	36
4.1 Evaluación catalítica de los soportes.....	37

4.2 Evaluación catalítica de NiW/TiO ₂ , NiW/ZrO ₂ y NiW/Al ₂ O ₃	39
4.3 Evaluación catalítica de NiWS/TZ(80/20), NiWS/TZ(60/40) y NiWS/TZ(40/60)	41
4.4 Evaluación catalítica de catalizadores monometálicos	43
4.5 Evaluación catalítica en fase óxido	45
4.6 Referencias	47
CAPÍTULO V Resultados de caracterización	48
5.1 Fisorción de N ₂ y difracción de rayos X (DRX)	49
5.2 UV-vis	52
5.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	54
5.4 Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD)	55
5.5 Descomposición de isopropanol	58
5.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	60
5.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	62
5.8 Referencias	66
CAPÍTULO VI Análisis y discusión de resultados	68
6.1 Selectividad en la hidrodeshidrogenación de guayacol	69
6.2 Interacción metal-soporte	72
6.3 Propiedades ácido-base y actividad catalítica	72
6.4 Formación de la fase activa NiWS	74
6.5 Sitios activos para la HDO de guayacol	75
6.6 Referencias	76
CAPÍTULO VII Conclusiones	78
7.1 Conclusiones	79

CAPÍTULO

I

Introducción

1.1 Generalidades

A lo largo de las últimas décadas, la demanda global de combustibles fósiles y productos procedentes del petróleo ha crecido de manera considerable. Recientemente se han descubierto nuevos yacimientos petrolíferos, sin embargo, debido a factores tales como la viscosidad del crudo y la profundidad a la cual se encuentra, es cada vez más difícil y costosa su extracción. Adicional a esto, está la problemática ambiental originada por el uso de dichos combustibles.

En 2018 la demanda mundial de energía tuvo un incremento de 2.3% originado por el crecimiento económico y el aumento en la demanda de calefacción y fuentes de enfriamiento en algunas regiones de China, India y Estados Unidos. También en ese año, las emisiones de CO₂ crecieron un estimado de 1.7% debido al aumento en el consumo de combustibles fósiles [1].

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) sin la implementación de medidas precautorias que legislen las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero, éstas podrían incrementar de 32.3 Gigatonnes reportados en 2014 a 36.4 para el año 2035, lo cual puede elevar 3.5 °C la temperatura global causando graves daños ambientales. Así, la tendencia hacia los años 2030 y 2050 en lugares como Israel, Costa Rica, Europa y Estados Unidos es eliminar el consumo de combustibles fósiles, favoreciendo el uso de gas natural y combustibles renovables usando distintas estrategias para cumplir la meta de cero-carbono [1].

Por todo esto, son importantes la búsqueda y el desarrollo de fuentes alternas que permitan la obtención de energía, combustibles y productos químicos de alto valor agregado, que sean renovables, estén disponibles y no comprometan el medio ambiente.

Mientras las energías eólica, solar, geotérmica e hidroeléctrica permiten la generación de calor y electricidad, la biomasa es la única fuente renovable de carbón orgánico actualmente disponible en la Tierra y es considerada un sustituto ideal del petróleo para la producción de combustibles y materiales basados en carbono [2].

Específicamente, la biomasa ligno-celulósica es considerada la más abundante y relativamente más económica, con un gran potencial para la producción a gran escala de hidrocarburos líquidos que pueden ser utilizados en el sector transporte [2][3]. Este tipo de biomasa puede obtenerse a partir de desechos forestales y residuos de agricultura, y como lo sugiere su nombre, está conformada por celulosa, hemicelulosa y lignina, que al descomponerse producen una gran variedad de compuestos oxigenados.

La celulosa es un polímero lineal formado por unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces β -1-4-glucosídico y constituye cerca del 40-45% de la madera seca. La hemicelulosa está formada por grupos heterogéneos amorfos de polisacáridos ramificados, los cuales proveen el vínculo entre la lignina y la celulosa. Por último, la lignina es un polímero heterogéneo amorfo constituido por diferentes unidades de fenilpropano, unidos entre sí por enlaces de éter y C-C [4] (Ver **Figura 1**).

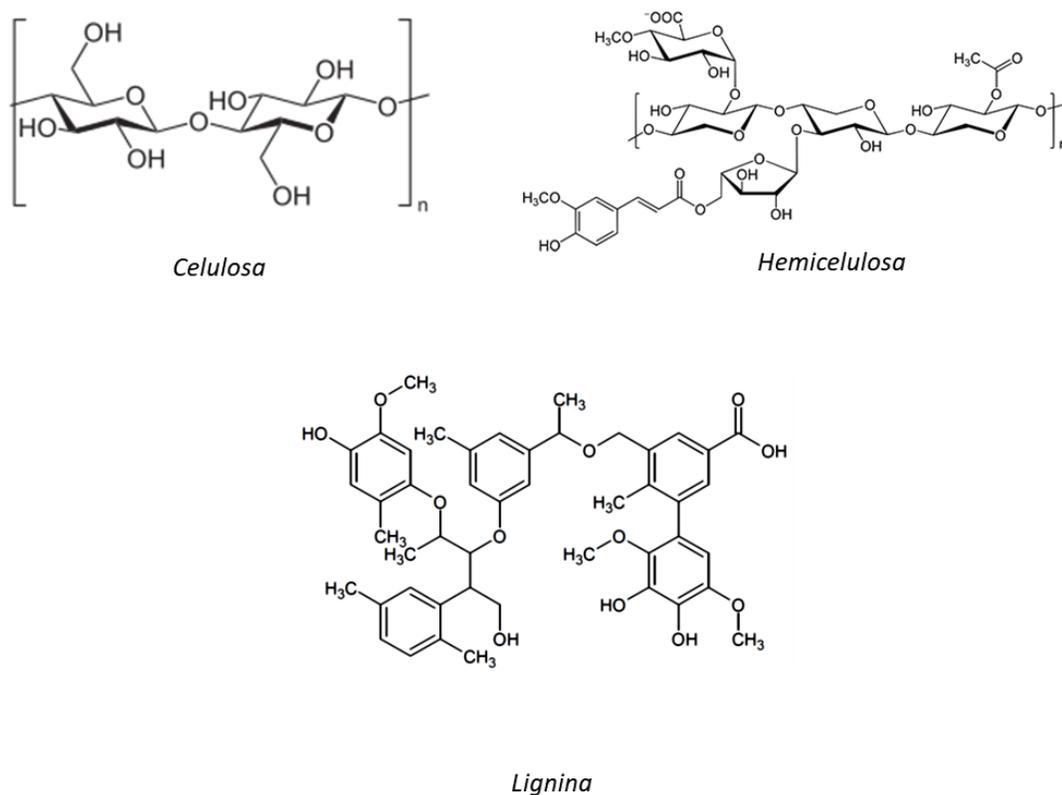


Figura 1. Estructura química de los componentes de la biomasa ligno-celulósica (Celulosa, hemicelulosa y lignina) [5].

1.1.1 Bio-combustibles

De manera general, los combustibles pueden clasificarse en tres generaciones; la *primera generación* involucra principalmente fuentes combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, su agotamiento, difícil acceso y los problemas ambientales asociados con su uso, condujeron a la búsqueda de una segunda generación de combustibles.

La producción de la *segunda generación* involucra el uso de materia prima como maíz para obtener bio-etanol y otro tipo de combustibles catalogados como “bio”. No obstante, la mayoría de las fuentes pertenecen al sector alimenticio y pueden conducir a problemas sociales relacionados con la alimentación contra la producción de combustible. Y por último, la *tercera generación* que considera el uso de materia prima como la biomasa lignocelulósica, aceite gastado de cocina y aceites vegetales no comestibles [6]. Los combustibles de segunda y tercera generación, que tienen un origen biológico, son los comúnmente llamados *bio-combustibles*.

Contrario a los combustibles provenientes del petróleo, los bio-combustibles son considerados fuentes neutras de carbono, ya que el CO₂ producido durante la combustión se consume subsecuentemente en el proceso de fotosíntesis de la biomasa en crecimiento. Posteriormente esta biomasa servirá para la producción de nuevos combustibles[5].

Existen diversos procesos termoquímicos que permiten convertir la biomasa lignocelulósica a combustibles líquidos y compuestos químicos de alto valor agregado, como son la licuefacción, la gasificación, la combustión y la pirólisis [7]. Mientras el calor y gas producidos por la combustión y la gasificación son comúnmente más usados en la generación de electricidad, los procesos de licuefacción y pirólisis destacan por producir directamente combustible de alta densidad energética en forma líquida, siendo el líquido producido vía pirólisis el que posee mejores propiedades [7,8].

En el proceso de pirólisis la biomasa es tratada a temperaturas que van de los 375°C a los 530°C bajo atmósfera inerte. Como producto principal de este proceso se obtiene un aceite conformado por una compleja mezcla de más de 400 compuestos oxigenados tales como: ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, furanos, fenoles, guayacoles, siringoles, entre otros, y un porcentaje de agua de alrededor de 25%, dependiendo de la fuente de materia prima [2].

Dichas características, inherentes al aceite de pirólisis, no permiten su uso directo en los motores de combustión que están diseñados específicamente para el uso de combustibles fósiles. El elevado porcentaje de oxígeno (35%-40%) afecta negativamente la densidad energética (tres veces menor comparada con la gasolina) lo que conduce a un combustible volátil y con poca estabilidad. Su polaridad hace que sea inmiscible en hidrocarburos y la presencia de ácidos orgánicos le confiere un efecto corrosivo al tener un pH cercano a 2.5. La presencia de compuestos fácilmente polimerizables tiende a reducir su estabilidad térmica y a todo esto se suma su elevada viscosidad [9–13]. Algunas de estas propiedades están reportadas en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades del aceite de pirólisis proveniente de biomasa ligno-celulósica [14].

Propiedades	Aceite de pirólisis
Contenido de humedad (% en peso)	15 - 35
pH	2.2 - 3.5
Gravedad específica	1.2
Composición elemental (% en peso)	
C	54 - 58
H	5.5 - 7
O	35 - 40
N	0 - 0.2
Cenizas	16 - 19
HHV (MJ/Kg)	20 - 100
Viscosidad (a 50°C y cP)	0.01 - 1
Sólidos (% en peso)	10 - 5

Para que el aceite de pirólisis pueda ser usado como combustible de medios de transporte es necesario transformarlo químicamente, reducir su peso molecular y remover la mayor cantidad de oxígeno posible para mejorar su estabilidad térmica, miscibilidad con combustibles fósiles y su valor calorífico [15]. Con el fin de eliminar los átomos de oxígeno de los compuestos presentes en el aceite producto de la pirólisis es necesario someterlo a un proceso de hidrogenación (HDO). En la **Figura 2**. Se presenta un esquema de los mecanismos involucrados en la conversión de la biomasa lignocelulósica y algunos de sus productos principales.

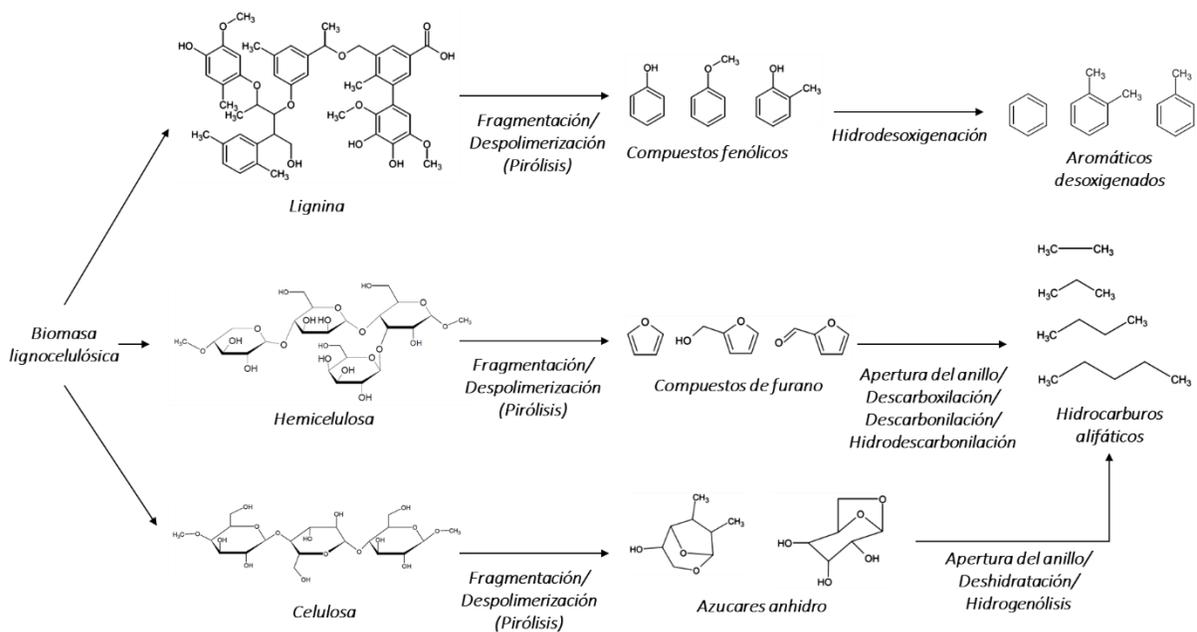


Figura 2. Transformación de biomasa lignocelulósica a productos desoxigenados.

1.2 Hidrodesoxigenación (HDO)

La hidrodesoxigenación es el proceso mediante el cual los átomos de oxígeno son removidos de las moléculas que los contienen, en presencia de H_2 y un catalizador. A partir del rompimiento de los enlaces Carbono-Oxígeno de las moléculas oxigenadas, se obtienen como productos hidrocarburos y H_2O sin alterar significativamente el peso promedio de la carga y su aromaticidad [16].

En los últimos veinte años el interés por estudiar la química de las reacciones de HDO del aceite procedente de la biomasa ha crecido considerablemente y hasta el momento la HDO parece ser el método más conveniente para tratar el bio-aceite, según lo reportado en la literatura [6,17,18]

A altas temperaturas los compuestos insaturados con dobles enlaces presentes en altas concentraciones en el aceite de pirólisis, tales como alquenos, cetonas y aldehídos, pueden reaccionar a través de reacciones de condensación, formando compuestos no deseados con altos pesos moleculares. Para evitar la formación de estos compuestos es necesario eliminar dichos grupos funcionales [19].

Debido a la gran cantidad de grupos funcionales que componen el aceite de pirólisis, la HDO requiere llevarse a cabo en 2 pasos. Primero, a bajas temperaturas se elimina el

oxígeno de cetonas y aldehídos, así como de hidrocarburos insaturados, alcoholes alifáticos y ésteres. Después, a altas temperaturas se realiza la remoción del oxígeno de compuestos fenólicos, furanos y moléculas pesadas. De esta manera se puede asegurar una mayor eliminación oxígeno y la producción de hidrocarburos de alto valor agregado [19].

Un bajo contenido de oxígeno conlleva a un aumento en la densidad energética y puede incrementar la miscibilidad con combustibles fósiles. De esta manera sería posible procesar ambos tipos de combustibles en un solo proceso, como ya se hace en procesos de hidrotratamiento de petróleo, donde en algunos casos se realizan de manera simultánea la HDO, la hidrodesulfuración (HDS) y la hidrodesnitrogenación (HDN) [20].

1.2.1. Guayacol (2-metoxifenol)

El aceite de pirólisis típicamente contiene cantidades significativas de fenoles derivados del fraccionamiento de la lignina (Como se observó en la **Figura 2**), los cuales, una vez transformados a hidrocarburos aromáticos, son valiosos componentes para el combustible líquido.

La comprensión del mecanismo de reacción usando cargas reales de bio-aceite puede ser un gran reto, es por ello que inicialmente es preferible usar compuestos modelos que permitan representar las distintas funcionalidades presentes en el aceite de pirólisis. Entre las moléculas más estudiadas están las del tipo fenol y metoxifenol debido a que son las más abundantes y menos reactivas [21].

El guayacol, perteneciente al grupo de los metoxifenoles, reviste de gran interés como compuesto modelo, debido a la presencia de dos grupos funcionales que contienen oxígeno; el grupo hidroxilo (-OH) y el grupo metoxi (-OCH₃), ver **Figura 3** Estos le proveen habilidad para llevar a cabo reacciones de polimerización, característica inherente del aceite de pirólisis bajo tratamientos térmicos [22]. Además, el guayacol posee tres tipos de enlace Carbono-Oxígeno (C-O): C_{sp3}-OAr, C_{sp2}-OCH₃ (metoxi) y C_{sp2}-OH (hidroxilo), cuyas energías de enlace se encuentran entre 247 KJ/mol, 356 KJ/mol y 414 KJ/mol respectivamente y, en consecuencia, el enlace más difícil de romper es el que contiene al grupo hidroxilo [23].

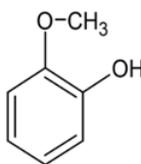


Figura 3. Molécula de guayacol (2-metoxifenol).

El guayacol, al ser una molécula compleja puede ser transformado mediante distintas rutas. En la **Figura 4** Se puede observar el esquema de reacción propuesto por Bui y col. [24], en donde la reacción de HDO del guayacol involucra dos rutas de reacción. La primera es la *desmetilación (DME)*, en la cual el metil del grupo metoxi es eliminado en forma de CH_4 y da como producto directo catecol, seguido de una deshidratación para producir fenol; la segunda ruta es la *desmetoxilación (DMO)*, donde a partir del rompimiento del enlace C-OCH_3 se obtienen como productos fenol y metanol. En una segunda etapa, el fenol, producto ya sea de la DME o la DMO, puede ser desoxigenado vía una *desoxigenación directa (DDO)* para formar benceno o a partir de la *hidrogenación (HID)* del anillo aromático, donde se pueden obtener ciclohexano y ciclohexanol que posteriormente reaccionan para formar ciclohexano, ciclohexeno o metil ciclopentano. Además, paralelamente, pueden llevarse a cabo reacciones de metilación de los anillos aromáticos del catecol y el fenol, dando origen a productos metilados tales como metil catecoles y cresoles.

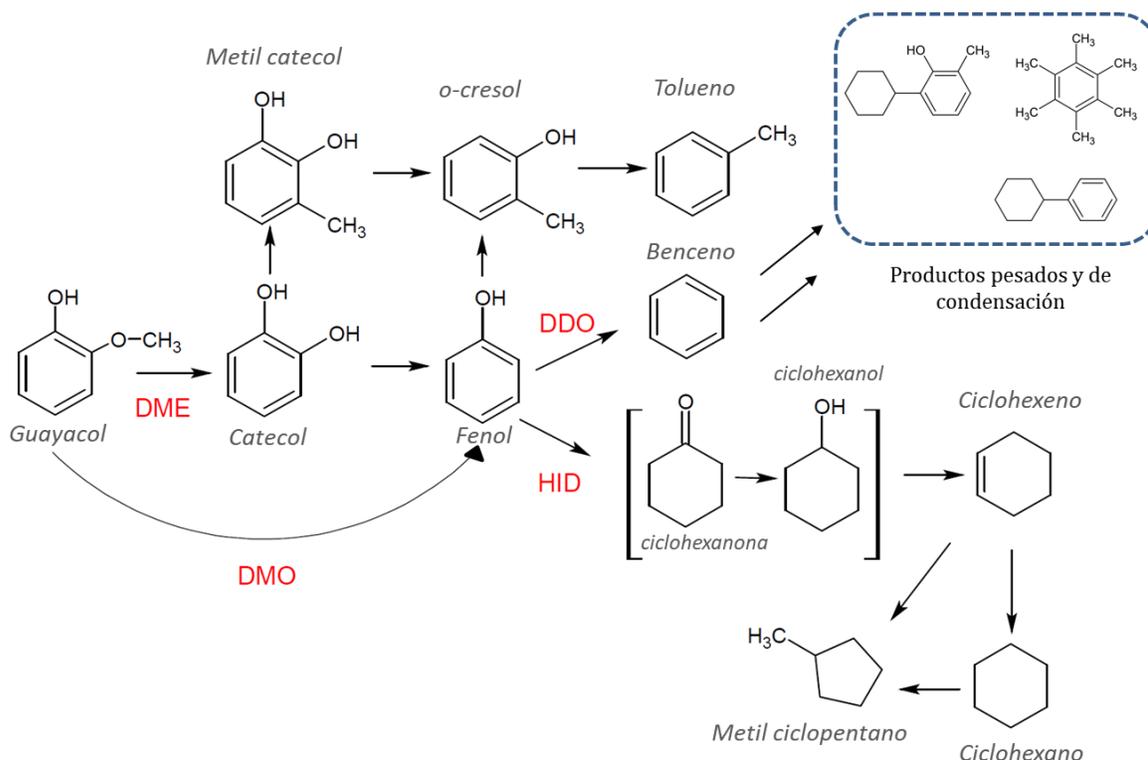


Figura 4. Esquema de reacción de la HDO de guayacol [24].

La interacción de las moléculas reaccionantes con los diferentes sistemas catalíticos juega un papel importante en el proceso de transformación. El tipo de adsorción de moléculas tipo guayacol sobre catalizadores sulfurados podría llevarse a cabo de dos formas. La primera sugiere que la adsorción se lleva a cabo principalmente a través del átomo de oxígeno del grupo fenólico de forma inclinada debido a la presencia de los orto-substituyentes (**Figura 5 (a)**) [25]. Otra alternativa implica la adsorción a través del átomo de oxígeno para promover la hidrogenólisis del enlace C-O y la adsorción a través de los enlaces π del anillo aromático para promover la hidrogenación (**Figura 5 (b)**) [26][27].

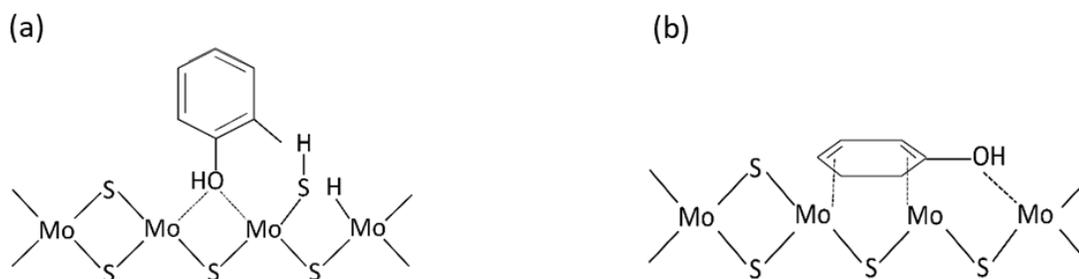


Figura 5. Adsorción de moléculas tipos fenol en un catalizador con base en MoS₂ [25].

La preferencia por las rutas de reacción y la forma de adsorción de la molécula reaccionante depende del catalizador, tanto del metal como de las propiedades del soporte, así como de las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción.

1.3 Catalizadores para la HDO

Los problemas principales al tratar el bio-aceite son su elevado porcentaje de oxígeno (35-40% dependiendo de la fuente de procedencia) y la complejidad de grupos funcionales coexistentes, como se mencionó anteriormente. Por lo tanto, se requieren catalizadores con alta actividad desoxigenante, selectivos y que además, sean resistentes al agua que es subproducto de las reacciones de HDO.

En años recientes, materiales mesoporosos han ganado importancia para su uso como catalizadores en las reacciones de HDO, ya que pueden proporcionar acidez moderada, proveer el área superficial requerida para una buena dispersión de la fase activa y el tamaño de poro adecuado para llevar a cabo la reacción de moléculas relativamente pesadas [6].

Los catalizadores comúnmente usados en reacciones de hidrotratamiento son los basados en metales sulfurados y metales nobles [28]. Sin embargo, estos últimos son más costosos que los metales de transición lo cual limita su aplicación como catalizadores en reacciones de HDO. Sulfuros de metales de transición, tales como NiMoS/Al₂O₃ y CoMoS/Al₂O₃, han sido eficientes en la remoción de átomos de azufre y nitrógeno en reacciones de HDS y HDN, respectivamente. Por lo tanto, se asume que también pueden favorecer la eliminación de átomos de oxígeno en las reacciones de HDO [20].

La elección del soporte es un factor clave en la actividad de los catalizadores para HDO. El soporte más común para catalizadores de hidrotratamiento es la γ -Al₂O₃. Sin embargo, este material ha mostrado algunas desventajas en las reacciones de HDO, las cuales son atribuidas principalmente a su acidez tipo Lewis y la inestabilidad estructural en presencia de agua [29][30]. En general, las propiedades ácido-base de los soportes parecen tener un rol significativo en la selectividad de las reacciones de HDO del guayacol [31].

Se ha reportado que la carga positiva del grupo metilo, que es generado después de la desmetilación del guayacol, puede permanecer en la superficie de un soporte ácido como la γ -Al₂O₃ en lugar de desorberse como CH₄, y en un paso posterior, puede adherirse al anillo aromático del catecol o fenol adsorbidos por medio de una sustitución electrofílica (**Figura 6**) [25]. Como resultado de este proceso de desmetilación, se obtendrán compuestos metilados como metil-catecoles, orto y meta-cresoles y productos pesados, como fenilciclohexanos, los cuales pueden favorecer la formación de coque en la superficie del catalizador [32]. Adicional a esto, el agua que es un subproducto presente en la reacción de HDO, puede adsorberse fuertemente sobre la superficie de la γ -Al₂O₃ causando su cristalización parcial a una fase de boehmita, lo que provocaría una disminución en el área superficial del catalizador y favorecería su desactivación [30].

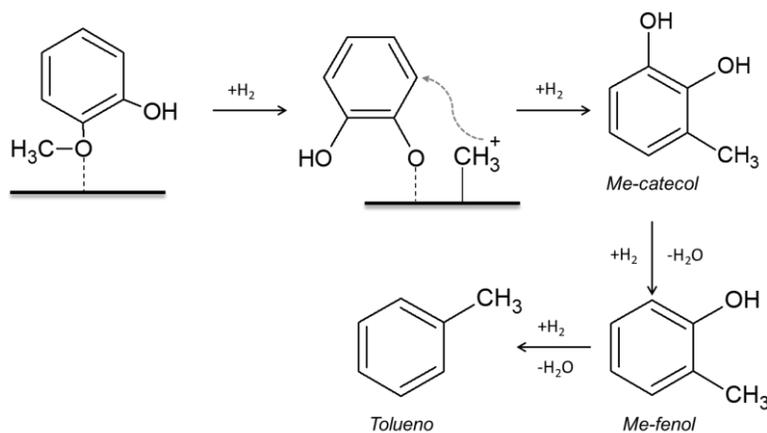


Figura 6. Reacción de metilación debida al rompimiento heterolítico del enlace O-Me [33].

Por lo tanto, es importante probar soportes alternativos que puedan tener un buen desempeño en la HDO de compuestos fenólicos. C, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂ y una gran variedad de óxidos mixtos han sido investigados como soportes catalíticos para reacciones de HDO. Centeno y col. [34] estudiaron la HDO de guayacol usando un catalizador CoMoS soportado en carbón activado, silica y una serie de alúminas con pH modificado. En su trabajo, el material CoMo/SiO₂ con acidez débil exhibió actividad catalítica cuatro veces menor que el catalizador CoMo/Al-I con acidez media. Además, la selectividad hacia fenol se vio favorecida por el material con acidez media, mientras el catalizador con acidez fuerte produjo inicialmente catecol lo que indica una clara relación entre la acidez del soporte y la actividad catalítica.

Catalizadores CoMoS soportados en TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃ han sido comparados en reacciones de HDO de fenol y guayacol con resultados prometedores [33]. Los catalizadores CoMoS/ZrO₂ y CoMoS/TiO₂ mostraron tasas de reacción 3.7 y 2 veces más altas que el catalizador soportado en alúmina. Además, la producción de compuestos metilados disminuyó cuando ZrO₂ y TiO₂ se usaron como soportes [33]. Aunque los catalizadores soportados en TiO₂ y ZrO₂ han mostrado resultados relevantes en reacciones de hidrotreamiento, estos materiales suelen tener áreas superficiales pequeñas, lo cual podría afectar la dispersión de la fase activa. Por esta razón, se han propuesto soportes de óxidos mixtos con el fin de incrementar el área superficial [35].

Tavizón y col. [36] compararon catalizadores CoMoS soportados en Al₂O₃ y óxidos mixtos de Al₂O₃-TiO₂ en la reacción de HDO de fenol. Estos autores observaron un incremento de las especies metálicas con coordinación octaédrica en el catalizador soportado en el óxido mixto, dichas especies actúan como precursores en la formación de la fase activa "Co-Mo-S". Como resultado, la tasa inicial de reacción para los catalizadores CoMo/Al₂O₃-TiO₂ fue 46% más alta que para el catalizador CoMo/Al₂O₃. Además, el rendimiento hacia benceno, producto de una desoxigenación directa, tuvo un incremento del 20% con el catalizador soportado en el óxido mixto comparado con el material soportado en alúmina.

Por otra parte, Kong y col. [37] estudiaron una serie de catalizadores de níquel soportados en TiO₂-ZrO₂, Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-TiO₂, and TiO₂-SiO₂ en la HDO de guayacol. El catalizador Ni/TiO₂-ZrO₂ mostro mayor actividad catalítica que los catalizadores Ni/Al₂O₃-SiO₂, Ni/Al₂O₃-TiO₂, and Ni/TiO₂-SiO₂ al alcanzar una conversión de guayacol del 100% con selectividad hacia ciclohexano del 86.4%. Esta mejora en la actividad catalítica se atribuyó a la fuerza ácida del material y su estabilidad para evitar la formación de coque.

Una serie de catalizadores Ni/ZrO₂-SiO₂ and Ni/ZrO₂ fueron comparados en reacciones de HDO de fenol y guayacol por Xinghua Zhang y col. [38]. A las condiciones de reacción usadas en su trabajo, los catalizadores soportados en óxidos mixtos alcanzaron conversiones entre 80% y 100%, mientras el catalizador soportado en ZrO₂ solo alcanzó una conversión de fenol del 36.7%. Los autores reportan que la alta actividad de los catalizadores soportados en óxidos mixtos podría deberse al incremento del área superficial y la fuerza ácida de los materiales. Así, un área superficial relativamente grande podría facilitar la difusión de los reactivos y productos, y una fuerza ácida moderada podría catalizar las reacciones de deshidratación. Esto resultaría en altas actividades catalíticas y altas conversiones hacia productos deseados [6].

Particularmente, los óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂ son conocidos por su efectividad como catalizadores bifuncionales ácido-base, gracias a la presencia de sitios adyacentes electrón-aceptor y electrón-donador. Las fuerzas ácidas o básicas en los óxidos mixtos pueden modularse al cambiar la composición de los óxidos que los conforman [39–41]. Fung y Zou [42, 43] reportaron que la fuerza ácida de los catalizadores incrementó al aumentar el contenido de circonia en los óxidos mixtos. El número de sitios ácidos en dichos óxidos fue casi nueve veces mayor comparado con materiales de titania y circonia solos; dichos sitios se asociaron con la formación de enlaces Ti-O-Zr cuando los óxidos se calcinaron a 550°C.

También, usando catalizadores Mo/Ti Reddy y col. [35, 44] observaron que la presencia de la fase amorfa ZrTiO₄ en los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂ estaba relacionada con un alta dispersión de la fase MoO₃, independientemente de la temperatura de calcinación. Además, una alta dispersión de la fase activa podría mejorar la actividad del catalizador en las reacciones de HDO [45, 46].

Aunque es probable que diferentes tipos de sitios estén involucrados en los mecanismos de reacción de las reacciones de HDO dependiendo de los grupos funcionales involucrados [47, 48], se ha reportado que existe una correlación directa entre los sitios insaturados (CUS) y una mejora en el rendimiento de las reacciones de HDO [49].

La naturaleza electrónica de los soportes también puede afectar las propiedades de las especies soportadas. Por ejemplo, para los sistemas V₂O₅-WO₃, WO₃ y MoS₂ soportados en TiO₂ y óxidos mixtos con algún contenido de titania, las propiedades de conducción particulares de la TiO₂ permiten que los electrones fluyan fácilmente a través del sólido hacia el centro del metal activo por medio ciclos redox. Esto no ocurre con en sistemas soportados en alúmina o sílice. Estas observaciones podrían relacionarse con altas

reducibilidad y actividad de los catalizadores soportados en titania, en contraste con aquellos soportados en Al_2O_3 y SiO_2 [50–53].

En lo que se refiere a los promotores, los metales como níquel y cobalto son conocidos por favorecer la sulfurabilidad de los catalizadores, lo que se ve reflejado en una mejora en la actividad. Usando Ni y Co como promotores para catalizadores de hidrotratamiento soportados en TiO_2 , Vissenberg y col. [54] encontraron que mientras el níquel estaba disponible para redispersarse y formar la fase activa NiWS, el cobalto tendía a formar la fase Co_9S_8 , que se presume no es activa en las reacciones de hidrotratamiento, en lugar de formar la fase activa CoWS. Lo anterior, resultó en un decremento en la actividad del catalizador.

De acuerdo con investigaciones previas reportadas en la literatura [48,55], los mecanismos de reacción de la HDO en catalizadores sulfurados parecen depender de una interacción entre dos diferentes sitios activos. Por una parte, las vacantes de azufre podrían ser las responsables del rompimiento del enlace C-O y por otro lado, los sitios ácidos podrían promover las reacciones de deshidratación [29].

Es bien sabido que el Ni es capaz de activar el H_2 , así, el níquel frecuentemente es usado como promotor de catalizadores de HDT con base en Mo y W. Además, de que se ha reportado que catalizadores con níquel proporcionan alta estabilidad ante la formación de coque y previenen la lixiviación de los componentes activos [22,56], también se ha observado un importante efecto sinérgico entre el Ni y el W.

Por estas razones, en este trabajo fueron estudiados una serie de catalizadores NiW soportados en TiO_2 , ZrO_2 y sus óxidos mixtos, y probados en la reacción de hidrodeshidrogenación de guayacol.

1.4 Referencias

- [1] Ren21, Renewables 2019, Global status report 2019, ren21, 2019. https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf.
- [2] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 83–99. doi:10.1039/C0EE00436G.
- [3] D.L. Klass, Biomass for Renewable Energy and Fuels, *Encycl. Energy*. 1, ELSEVIER, United States (2004) 193–212.
- [4] E. SJÖSTRÖM, Chapter 1 - THE STRUCTURE OF WOOD, in: E.B.T.-W.C. (Second E. SJÖSTRÖM (Ed.), *Wood Chem. Fundam. Appl.*, Academic Press, San Diego, 1993: pp. 1–20. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092589-9.50005-X>.
- [5] H. V Lee, S.B.A. Hamid, S.K. Zain, Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose : Structure and Chemical Process, 2014 (2014). doi:<https://doi.org/10.1155/2014/631013>.
- [6] N. Arun, R. V. Sharma, A.K. Dalai, Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 48 (2015) 240–255. doi:10.1016/J.RSER.2015.03.074.
- [7] A. Bridgwater, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 1–73. doi:10.1016/S1364-0321(99)00007-6.
- [8] D. Elliott, D. Beckman, a. V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, Developments in Direct Tehrmochemical Liquefaction of Biomass: 1983-1990, *Energy & Fuels*. 5 (1991) 399–410. doi:10.1021/ef00027a008.
- [9] V.N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet, Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaïacol and SRGO mixed feed, *Catal. Today*. 143 (2009) 172–178. doi:10.1016/j.cattod.2008.11.024.
- [10] a. R. Ardiyanti, a. Gutierrez, M.L. Honkela, a. O.I. Krause, H.J. Heeres, Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 56–66. doi:10.1016/j.apcata.2011.08.024.
- [11] Z. Lang, W. Guan, Z. Wu, L. Yan, Z. Su, Building blocks and formation thermodynamics of a -Keggin-type [PW 12 O 40] 3 Å anion, *Comput. Theor. Chem.* 999 (2012) 66–73. doi:10.1016/j.comptc.2012.08.015.
- [12] P.K. Rout, M.K. Naik, S.N. Naik, V. V Goud, L.M. Das, A.K. Dalai, Supercritical CO 2 Fractionation of Bio-oil Produced from Mixed Biomass of Wheat and Wood Sawdust, 1 (2009) 6181–6188. doi:10.1021/ef900663a.
- [13] D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification : A review, 171 (2011) 1–13. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.005.
- [14] A. Ardiyanti, Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil. Catalyst Development and Process-Product Relations, 2013, trabajo de tesis, Unión Europea.
- [15] S. Czernik, a V Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy & Fuels*. 18 (2004) 590–598. doi:Doi 10.1021/Ef034067u.
- [16] K. Jacobson, K.C. Maheria, A. Kumar Dalai, Bio-oil valorization: A review, *Renew. Sustain.*

- Energy Rev. 23 (2013) 91–106. doi:10.1016/j.rser.2013.02.036.
- [17] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044–4098. doi:10.1021/cr068360d.
- [18] A. Majhi, Y.K. Sharma, R. Bal, B. Behera, J. Kumar, Upgrading of bio-oils over PdO/Al₂O₃ catalyst and fractionation, *Fuel*. 107 (2013) 131–137. doi:10.1016/J.FUEL.2013.01.025.
- [19] M.L. Honkela, T.-R. Viljava, A. Gutierrez, A.O.I. Krause, Chapter 11 Hydrotreating for Bio-Oil Upgrading, in: *Thermochem. Convers. Biomass to Liq. Fuels Chem.*, The Royal Society of Chemistry, 2010: pp. 288–306. doi:10.1039/9781849732260-00288.
- [20] D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energy & Fuels*. 21 (2007) 1792–1815. doi:10.1021/ef070044u.
- [21] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Appl. Catal. A Gen.* 199 (2000) 147–190. doi:10.1016/S0926-860X(99)00555-4.
- [22] M. V. Bykova, D.Y. Ermakov, V. V. Kaichev, O. a. Bulavchenko, a. a. Saraev, M.Y. Lebedev, V. Yakovlev, Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 296–307. doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.051.
- [23] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 246–255. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.031.
- [24] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 239–245. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.025.
- [25] J.B. Bredenberg, M. Huuska, P. Toropainen, Hydrogenolysis of differently substituted methoxyphenols, *J. Catal.* 120 (1989) 401–408. doi:10.1016/0021-9517(89)90279-0.
- [26] B.S. Gevert, J.-E. Otterstedt, F.E. Massoth, Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols, *Appl. Catal.* 31 (1987) 119–131.
- [27] Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 213–223. doi:10.1016/j.apcatb.2010.05.031.
- [28] J. Wildschut, I. Melián-Cabrera, H.J. Heeres, Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 298–306. doi:10.1016/J.APCATB.2010.06.036.
- [29] M. Huuska, J. Rintala, Effect of catalyst acidity on the hydrogenolysis of anisole, *J. Catal.* 94 (1985) 230–238. doi:10.1016/0021-9517(85)90099-5.
- [30] E. LAURENT, B. DELMON, Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation, *J. Catal.* 146 (1994) 281–291. doi:10.1016/0021-9517(94)90032-9.
- [31] C.R. Lee, J.S. Yoon, Y.-W. Suh, J.-W. Choi, J.-M. Ha, D.J. Suh, Y.-K. Park, Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol, *Catal. Commun.* 17 (2012) 54–58. doi:10.1016/j.catcom.2011.10.011.
- [32] H. Shafaghat, P.S. Rezaei, W.M. Ashri Wan Daud, Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis bio-oil to high-value hydrocarbons, *RSC Adv.* 5 (2015) 103999–104042. doi:10.1039/C5RA22137D.

- [33] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 246–255. doi:10.1016/J.APCATB.2010.10.031.
- [34] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *J. Catal.* 154 (1995) 288–298. doi:10.1006/jcat.1995.1170.
- [35] B.M. Reddy, B. Chowdhury, P.G. Smirniotis, An XPS study of the dispersion of MoO₃ on TiO₂–ZrO₂, TiO₂–SiO₂, TiO₂–Al₂O₃, SiO₂–ZrO₂, and SiO₂–TiO₂–ZrO₂ mixed oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 211 (2001) 19–30. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00834-6.
- [36] J.A. Tavizón-Pozos, V.A. Suárez-Toriello, P. del Ángel, J.A. de los Reyes, Hydrodeoxygenation of Phenol Over Sulfided CoMo Catalysts Supported on a Mixed Al₂O₃-TiO₂ Oxide, *Int. J. Chem. React. Eng.* 14 (2016) 1211–1223. doi:10.1515/ijcre-2016-0038.
- [37] Kong Wei, Z. Xing-Hua, Z. Qi, W. Tie-Jun, M.A. Long-Long, C. Guan-Yi, Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni-based catalyst supported on mixed oxides, *Chem. J. Chinese Univ.* 34 (2013) 3–10. doi:10.7503/cjcu20130651.
- [38] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, X. Huang, Y. Yu, Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over Ni/ZrO₂-SiO₂ catalysts, *Appl. Energy.* 112 (2013) 533–538. doi:10.1016/j.apenergy.2013.04.077.
- [39] I. Wang, W.-F. Chang, R.-J. Shiau, J.-C. Wu, C.-S. Chung, Nonoxidative dehydrogenation of ethylbenzene over TiO₂/ZrO₂ catalysts: I. Effect of composition on surface properties and catalytic activities, *J. Catal.* 83 (1983) 428–436. doi:10.1016/0021-9517(83)90067-2.
- [40] K. Arata, K. Tanabe, Isomerization of Cyclohexene Oxide over Solid Acids and Bases, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 299–303. doi:10.1246/bcsj.53.299.
- [41] K. Arata, S. Akutagawa, K. Tanabe, Epoxide Rearrangement III. Isomerization of 1-Methylcyclohexene Oxide over TiO₂–ZrO₂, NiSO₄ and FeSO₄, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 390–393. doi:10.1246/bcsj.49.390.
- [42] J. Fung, I. Wang, Determination of surface acidity and basicity of TiO₂-ZrO₂ by temperature programmed desorption of ammonia and acetic acid, *Appl. Catal. A Gen.* 166 (1998) 327–334. doi:10.1016/S0926-860X(97)00272-X.
- [43] H. Zou, Y.. Lin, Structural and surface chemical properties of sol–gel derived TiO₂–ZrO₂ oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 265 (2004) 35–42. doi:10.1016/j.apcata.2004.01.015.
- [44] B.M. Reddy, B. Chowdhury, Dispersion and Thermal Stability of MoO₃ on TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Support☆, *J. Catal.* 179 (1998) 413–419. doi:10.1006/jcat.1998.2221.
- [45] I.T. Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, L.R. Radovic, J.L.G. Fierro, W.J. DeSisto, N. Escalona, Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties, *Appl. Catal. A Gen.* 439–440 (2012) 111–124. doi:10.1016/J.APCATA.2012.06.047.
- [46] C. Alvarez, K. Cruces, R. Garcia, C. Sepulveda, J.L.G. Fierro, I.T. Ghampson, N. Escalona, Conversion of guaiacol over different Re active phases supported on CeO₂-Al₂O₃, *Appl. Catal. A Gen.* 547 (2017) 256–264. doi:10.1016/J.APCATA.2017.09.010.
- [47] E. Laurent, B. Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl

groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide, *Appl. Catal. A Gen.* 109 (1994) 97–115. doi:10.1016/0926-860X(94)85005-4.

- [48] M. Badawi, J. Paul, S. Cristol, E. Payen, Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS₂ and CoMoS catalysts under HDO conditions : A DFT study, 12 (2011) 901–905. doi:10.1016/j.catcom.2011.02.010.
- [49] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *Catal. Sustain. Energy, Versita.* 1 (2012) 28–52. doi:10.2478/cse-2012-0004.
- [50] G.B. Maria Cristina Paganini, Lorenzo Dall’A cqua, Elio Giamello, Luca Lietti, Pio Forzatti, An EPR Study of the Surface Chemistry of the V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst: Redox Behaviour and State of V(IV), *J. Catal.* 166 (1997) 195–205. doi:doi.org/10.1006/jcat.1997.1492.
- [51] L.J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts, *J. Catal.* 155 (1995) 117–130. doi:10.1006/JCAT.1995.1193.
- [52] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, No Title, *Catal. Letters.* 56 (1998) 29–33. doi:10.1023/A:1019076121915.
- [53] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, a. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: Analysis of past and new evidences, *Catal. Today.* 98 (2004) 19–30. doi:10.1016/j.cattod.2004.07.050.
- [54] M.. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.. Hensen, V.H.. de Beer, A.. van der Kraan, R.. van Santen, J.A.. van Veen, The Effect of Support Interaction on the Sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂-Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization Catalysts, *J. Catal.* 198 (2001) 151–163. doi:10.1006/jcat.2000.3132.
- [55] M. Fang, S. Ma, T. Wang, Z. Xia, W. Tang, L. Xia, Z. Luo, Hydrotreatment of model compounds with catalysts of NiW/Al₂O₃ and NiWP/Al₂O₃ to simulate low temperature coal tar oil, *RSC Adv.* 7 (2017) 54512–54521. doi:10.1039/C7RA10317D.
- [56] A.R. Ardiyanti, S.A. Khromova, R.H. Venderbosch, V.A. Yakovlev, H.J. Heeres, Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support, *Appl. Catal. B Environ.* 117–118 (2012) 105–117. doi:10.1016/J.APCATB.2011.12.032.

CAPÍTULO

II

Hipótesis y objetivos

2.1 Hipótesis

La superficie del catalizador NiWS/TiO₂-ZrO₂ a una determinada relación Ti/Zr posee propiedades ácido-base tales que promoverán la reacción de hidrogenación de guayacol vía el rompimiento del enlace C-O por desmetoxilación. Además las propiedades superficiales del soporte favorecerán la formación y dispersión de la fase activa NiWS, minimizando la segregación de Ni y W.

2.2 Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Determinar el efecto del soporte en la hidrogenación del guayacol y relacionar la actividad catalítica con las propiedades de los catalizadores NiW. Con base en ello, describir la superficie catalítica y determinar el tipo de sitios donde se lleva a cabo la desmetoxilación y desoxigenación directa tanto en el soporte como en la fase sulfurada NiWS.

2.2.2. Objetivos particulares

1. Estudiar el efecto de la composición del soporte en la actividad y selectividad de reacciones de HDO del guayacol.
2. Evaluar la influencia del tipo y grado de acidez de soportes y catalizadores en fase óxido en la actividad y selectividad.
3. Evaluar la importancia del grado de sulfuración en la actividad catalítica.
4. Correlacionar las especies presentes en el catalizador con la actividad y selectividad.

CAPÍTULO

III

Metodología experimental

3.1 Síntesis de soportes y catalizadores

Con el fin de elucidar el efecto del soporte en las reacciones de HDO de guayacol se prepararon óxidos simples de TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 , y tres óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con distinto porcentaje en peso de ambos componentes, como se muestra en la **Tabla 2**. Los materiales se prepararon por el método sol-gel con post-tratamiento solvotérmico utilizando la técnica descrita por Barrera y col.[1] y usando las siguientes relaciones molares:

$$a = \frac{\text{alcohol}}{\text{alcóxido}} = 65 ; \quad h = \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 20 ; \quad c = \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.05$$

Dicha técnica consiste en diluir los alcóxidos de titania y circonia en isopropanol para inmediatamente adicionar gota a gota una solución de agua desionizada con HNO_3 , que actúa como agente hidrolizante, la mezcla se mantiene en constante agitación y a una temperatura de 5°C . Posterior a la hidrólisis, los soportes se sometieron a post-tratamiento solvotérmico en una autoclave (Parr) a 80°C durante 24 hrs con el fin de incrementar su área superficial. Una vez transcurrido este tiempo, los soportes son secados a 70°C para evaporar el alcohol excedente.

Tabla 2. Relación másica de soportes con base en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Soporte	% en peso TiO_2	% en peso ZrO_2
TZ(80/20)	80	20
TZ(60/40)	60	40
TZ(40/60)	40	60

Los sólidos secos obtenidos se calcinaron a una temperatura de 500°C siguiendo la rampa reportada en la **Figura 7**.

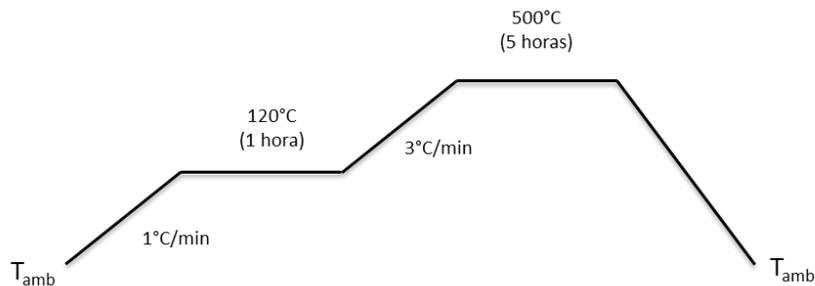


Figura 7. Rampa de calcinación utilizada para los soportes $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Después de la calcinación, los materiales se tamizaron para obtener partículas entre 125 y 177 micrómetros, con el fin de disminuir las resistencias a la transferencia de masa intrapartícula en el medio de reacción. Los soportes se impregnaron de manera secuencial por la técnica de llenado incipiente de poro. Primero, se agregó una solución de metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) a una concentración que nos permitiera obtener 2.8 átomos de W/nm², y posteriormente una solución de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) con una relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})=0.3$. Las soluciones se prepararon considerando el volumen de poro y área superficial de cada material. Después de impregnar cada una de las sales precursoras, los sólidos se dejaron reposar durante 24 horas en un recipiente sellado para asegurar la difusión de los metales en el soporte y posteriormente se secaron a 120°C durante 2 horas. Los catalizadores obtenidos se calcinaron a 400°C a una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

3.2 Evaluación catalítica

Antes de llevar a cabo cada una de las reacciones, los catalizadores en fase óxido se sulfuraron ex situ en un reactor tubular de lecho fijo con un flujo de 60 ml/min de una mezcla de 15% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ durante 4 horas a una temperatura de 400°C. La masa de catalizador usada en las reacciones con catalizadores mono y bimetálicos fue de 0.25 g, mientras para las reacciones “en blanco” con los soportes solos se usaron 0.75 g debido a su baja actividad catalítica.

El catalizador sulfurado se trasladó a un reactor batch (Parr) evitando un mínimo contacto con aire, donde previamente se vertieron 100 ml de hexadecano, 1.63 ml de guayacol (equivalente a 6000 ppm de oxígeno) y 7.24 μL de CS_2 (100 ppm de azufre) como agente sulfurante. El reactor debidamente sellado y presurizado con N_2 , se calentó a 320°C. Una vez alcanzada esta temperatura el N_2 se liberó poco a poco para ser reemplazado por completo por H_2 hasta alcanzar una presión de 800 psi. La temperatura se mantuvo constante durante cinco horas en cada reacción con agitación de 1200 rpm. Se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora, cada 30 minutos durante la segunda hora y por último cada hora. El esquema representativo del sistema de reacción utilizado en este proyecto se muestra en la **Figura 8**.

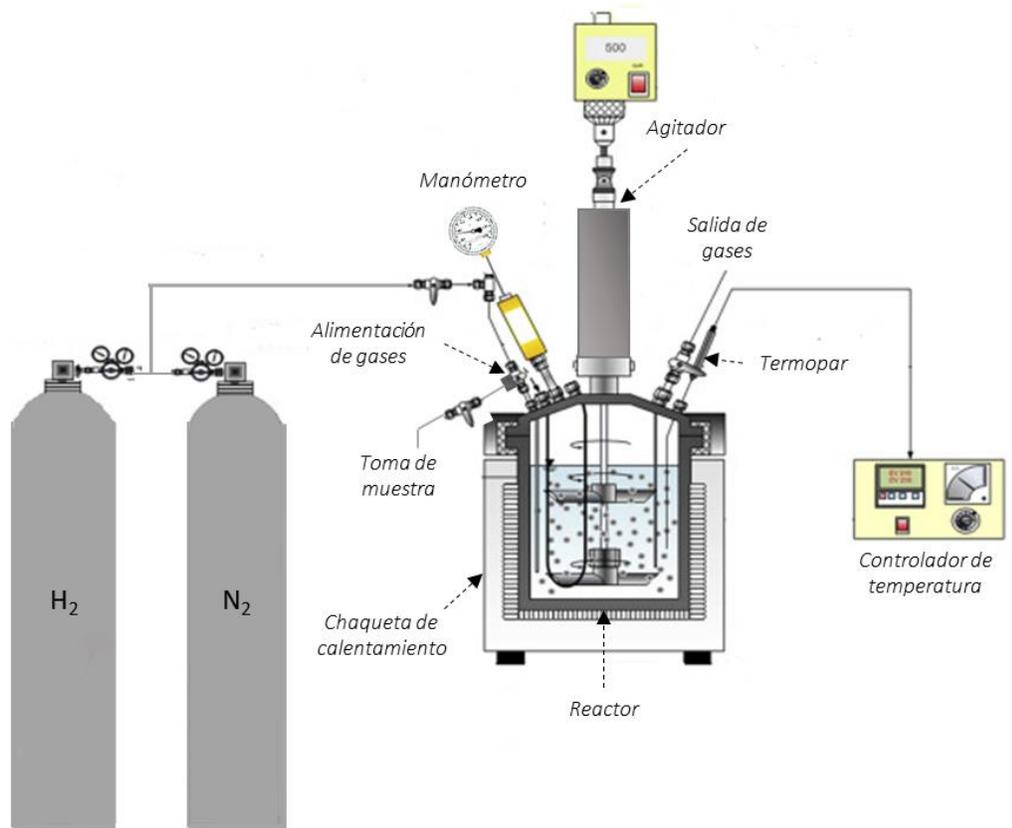


Figura 8. Esquema del sistema de reacción.

Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A con detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar CP-Sil 5CB de 60m X 0.32mm x 0.45µm.

La actividad catalítica expresada en función de la velocidad de reacción inicial (mol de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador sulfurado, mol·g⁻¹·s⁻¹) se calculó usando la siguiente expresión:

$$(-r_A) = \left(\frac{dC_A}{dt} \right) w^{-1}$$

El término (dC_A/dt) representa el cambio de concentración molar del reactivo C_A con respecto al tiempo t . El valor de este término se obtiene del mejor ajuste lineal de datos (C_A contra t ; $t \leq 1$ h).

La conversión (x) se calculó a partir de las áreas cromatográficas de productos (A_p) y del reactivo, en este caso el guayacol (A_G), como se expresa a continuación:

$$x = \frac{\sum A_p}{\sum A_p + A_G}$$

3.2.1 Análisis cromatográfico de productos de reacción

Previo al análisis de las muestras de reacción, se realizó la puesta a punto del equipo cromatográfico, considerando los posibles productos de la reacción de HDO de guayacol con base en lo reportado en la literatura a las condiciones de operación usadas en este trabajo.

Primero, una vez seleccionados los posibles productos, se inyectaron uno a uno mezclados con hexadecano para identificar los tiempos de retención (t_R). En el caso particular del catecol y los metilcatecoles, fue necesario usar isopropanol y calor (40°C) para disolverlos y poder ser inyectados al cromatógrafo. Los compuestos analizados y sus respectivos tiempos de retención se reportan en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Compuestos presentes en la HDO de guayacol y tiempos de retención (t_R)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	t_R (min)
<i>Metilciclopentano</i>	C_6H_{12}	84.16	9.54
<i>Benceno</i>	C_6H_6	78.11	10.08
<i>Ciclohexano</i>	C_6H_{12}	84.16	10.32
<i>Ciclohexeno</i>	C_6H_{10}	82.143	10.65
<i>Tolueno</i>	C_7H_8	92.14	12.51
<i>Anisol</i>	$CH_3OC_6H_5$	108.14	15.36
<i>Ciclohexanol</i>	$C_6H_{12}O$	100.16	15.84
<i>Fenol</i>	C_6H_6O	94.11	16.8
<i>p-Cresol</i>	C_7H_8O	108.14	18.09
<i>m-Cresol</i>	C_7H_8O	108.14	18.54
<i>Guayacol</i>	$C_7H_8O_2$	124.14	19.63
<i>Catecol</i>	C_6H_6O	110.1	21.23
<i>3-metilcatecol</i>	$CH_3C_6H_3(OH)_2$	124.14	22.78
<i>4-metilcatecol</i>	$CH_3C_6H_3(OH)_2$	124.14	23.24
<i>Fenilciclohexano</i>	$C_{12}H_{16}$	160.26	25.25
<i>Hexadecano</i>	$C_{16}H_{34}$	226.41	31.36

Una vez identificados los tiempos de retención de cada compuesto involucrado en la reacción de HDO de guayacol, se ajustó la rampa de calentamiento (**Tabla 4**), de tal suerte que se permitiera la aparición y separación correcta de los picos correspondientes a cada compuesto. Los flujos de gases establecidos para el detector FID fueron: 45 mL/min de H_2 , 476 mL/min de aire y 30 mL/min de N_2 con una temperatura de 200°C para el calentador. Mientras las condiciones para la columna fueron 1.5317 mL/min usando N_2 como gas acarreador y una presión de 12 psi.

Tabla 4. Programa de calentamiento. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A, columna capilar CP-Sil 5CB de 60m X 0.32mm x 0.45µm

	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold Time (min)	Run time (min)
<i>(Initial)</i>		40	0	0
<i>Ramp 1</i>	10	235	4	23.5
<i>Ramp 2</i>	8	300	3.5	35.12

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Fisisorción de N₂

Los soportes se caracterizaron por fisisorción de N₂ en un equipo AUTOSORB IQ QUANTACHROME con el propósito de conocer sus propiedades texturales, tales como área superficial S_g , volumen de poro V_R y diámetro de poro D_p .

3.3.2 Espectroscopía UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales calcinados se realizaron en un espectrometro Perkin Elmer Lambda 35 con Labsphere RSA-PE-20. Como estándar de referencia se usó una tableta de óxido de magnesio.

3.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Las fases cristalinas presentes en los materiales se identificaron por medio de difractogramas de rayos X usando un equipo BRUKER D-8 Advance con geometría Bragg-Bretano, un voltaje de 40 kW, corriente de 35 mA, ánodo de Cu y radiación CuK α ($\lambda=0.15406$ nm) con filtro de níquel. Como referencia para la identificación de las fases se utilizaron las tarjetas del Joint Committee of Power Diffraction Standard (ICDD-JCPDS).

3.3.4 Desorción a temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃)

La fuerza ácida de los materiales calcinados se determinó a través de la desorción a temperatura programada de NH₃ usando un equipo Altamira Instrumentes AMI-90. Antes de la absorción de amoníaco se realizó un pretratamiento de la muestra, primero desgasificando a 300°C durante 30 minutos para después enfriar el sistema a 100°C. Una vez que se alcanzó el equilibrio térmico, el sólido se saturó con 50 ml/min de una corriente

al 5% de NH₃/He durante 30 minutos. El gas fisisorbido se removió con un flujo de helio a 100°C por una hora. El programa de desorción comenzó en 100°C con una velocidad de calentamiento lineal de 15°C/min hasta alcanzar los 850°C. Con el fin de determinar la acidez total de los catalizadores y soportes analizados, se integró el área bajo la curva de los perfiles de desorción de NH₃ usando el software PeakFit. Por medio de una deconvolución Gaussiana de los picos se realizó una comparación semicuantitativa de la distribución de la fuerza ácida.

3.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los catalizadores calcinados se analizaron por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo Altamira Instruments AMI-90 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). 100 mg de muestra se colocaron en una celda de cuarzo en forma de U. Posteriormente la muestra fue pre-tratada con un flujo de Helio a 150°C durante 30 minutos. Una vez terminado el pre-tratamiento, la temperatura se redujo a 40°C. A partir de este punto, se alimentó un flujo de 50 cm³/min de H₂/He (10% vol.) hasta alcanzar una temperatura de 900°C.

3.3.6 Descomposición de isopropanol

Se realizaron reacciones de descomposición de isopropanol con el objetivo de obtener mayor información acerca de las propiedades ácido-base de catalizadores y soportes. 70 mg de muestra se secaron a 380°C durante 2 horas en un reactor tubular de lecho fijo bajo flujo de N₂. Después del secado, se burbujeó nitrógeno a través de un saturador con isopropanol a una temperatura de 5°C para obtener una fracción molar baja del alcohol. La tasa de reacción se evaluó a 220°C con un flujo de N₂+isopropanol de 10 ml/min y presión atmosférica. La reacción se detuvo al alcanzar una conversión constante. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (FID).

3.3.7 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Tres de los catalizadores sulfurados se analizaron en un microscopio de alta resolución TITAN 80-300. El punto de resolución y el límite de información fueron superiores a los 0.085 nm. Antes del análisis, las muestras sulfuradas fueron molidas hasta obtener polvos muy finos, después se dispersaron ultrasónicamente en etanol para posteriormente colocarlas en un porta muestras tipo rejilla de cobre con revestimiento de carbono holey. Las imágenes digitales de la superficie de las muestras se obtuvieron usando una cámara CCD y se procesaron usando el software DigitalMicrograph 3.7 (Gatan Inc.) para obtener información relacionada con la dispersión de las laminillas WS₂.

3.3.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de tres catalizadores sulfurados se obtuvieron con un espectrofotómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico. Las mediciones de XPS se tomaron con una fuente de rayos X MG K α ($h\nu= 1253.6$ eV). Para la calibración se usó la banda de carbono C 1s (284.5 eV).

3.4 Referencias

- [1] M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, M. Vrinat, J.A.D.L. Reyes, J. De los Reyes, F. Murrieta, J. Garcia, Highly active MoS on wide-pore ZrO₂-TiO₂ mixed oxides, *Catal. Today*. 98 (2004) 131–139. doi:10.1016/j.cattod.2004.07.027.

CAPÍTULO IV

*Resultados:
actividad catalítica*

4.1 Evaluación catalítica de los soportes

Soportes con base en óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , zeolitas, entre otros, han mostrado ser activos en las reacciones de HDO de compuestos fenólicos[1][2]. Con el fin de observar la actividad catalítica de los soportes propuestos en este trabajo, se realizaron pruebas en blanco con TiO_2 , ZrO_2 y TZ(60/40) para la reacción de HDO de guayacol. Los soportes se sulfuraron en las mismas condiciones que los catalizadores, como se explicó previamente.

El material de óxidos mixtos TZ(60/40) presentó mayor tasa de reacción inicial (8.8×10^{-8} mol/g·s) como puede observarse en la **Figura 9**. Los materiales TiO_2 y ZrO_2 fueron aproximadamente 50% menos activos que el óxido mixto, con tasas iniciales de 4.3×10^{-8} y 4.9×10^{-8} mol/g·s, respectivamente.

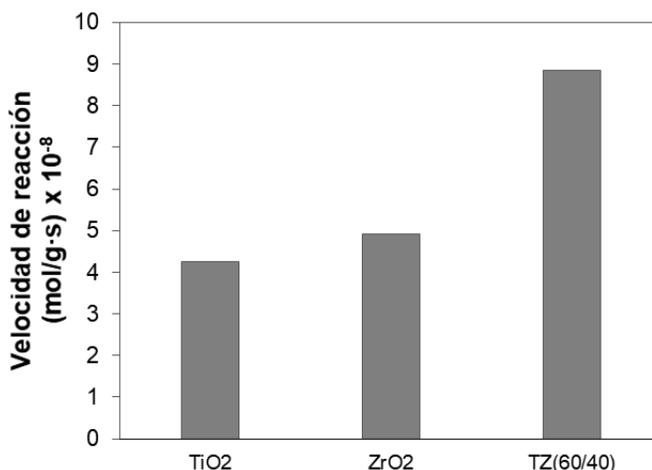


Figura 9. Tasas de reacción iniciales de los soportes.

En las **Figuras 10 (a,b y c)** se presenta la distribución de productos para cada soporte en función de la conversión de guayacol. Al comparar los tres materiales al 10% de conversión de guayacol, es posible observar que para ZrO_2 (a) y TiO_2 (b) los productos principales fueron fenol y catecol, mientras el soporte TZ(60/40) produjo productos metilados principalmente (metil-catecoles y cresoles) desde el inicio de la reacción. Cabe mencionar que con los tres soportes se observaron trazas de compuestos completamente desoxigenados y solo con el soporte de óxidos mixtos se observó la formación de fenilciclohexano, catalogado como compuesto pesado.

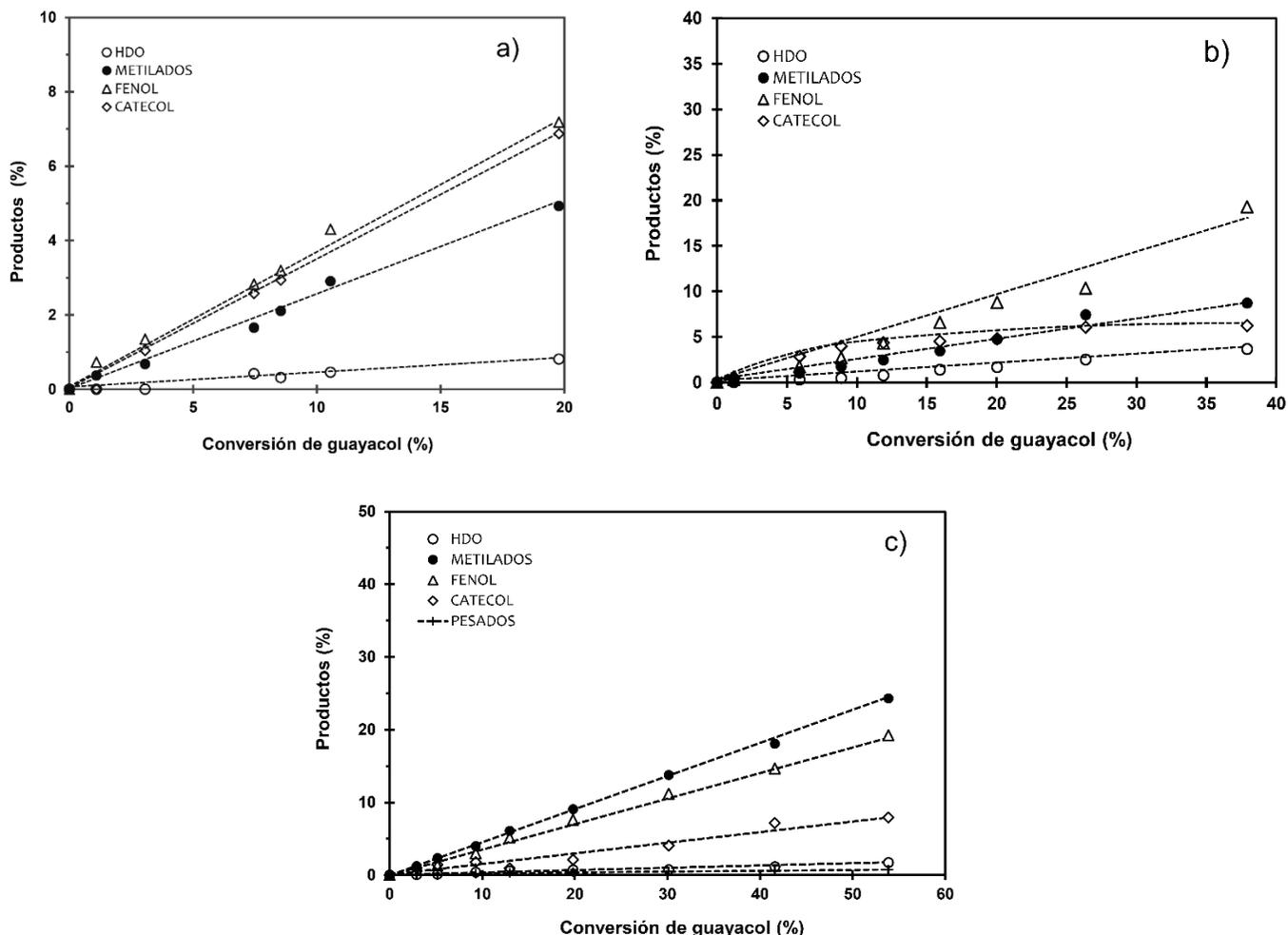


Figura 10. Concentración de productos en función de la conversión de guayacol para los soportes: a) ZrO_2 , b) TiO_2 y c) TZ(60/40)

Como puede observarse en las figuras de productos contra conversión, con TiO_2 y ZrO_2 se producen de manera simultánea fenol y catecol, solo en el caso de la ZrO_2 el porcentaje de catecol decrece cuando se tiene una conversión del 35% y el porcentaje de productos metilados y desoxigenados aumenta; esto sugiere que el guayacol reacciona vía desmetoxilación (DMO) y desmetilación (DME) paralelamente en ambos materiales.

Por otra parte, en el óxido mixto TZ(60/40) se observa la aparición de productos metilados desde el inicio de la reacción, lo cual podría sugerir que el guayacol reacciona rápidamente y produce catecol o fenol, o ambos, los cuales al permanecer adsorbidos en la superficie del catalizador reaccionan con el metil, adsorbido también en la superficie por

medio de una reacción de metil sustitución [3], produciendo 3-metilcatecol, 4-metilcatecol, o-cresol y m-cresol.

4.2 Evaluación catalítica de NiW/TiO₂, NiW/ZrO₂ y NiW/Al₂O₃

Debido a que el soporte más utilizado y estudiado en reacciones de hidrotratamiento, tales como la HDS, HDN y HDO, es la γ -Al₂O₃, se comparó un catalizador NiW/Al₂O₃ con los catalizadores NiW/TiO₂ y NiW/ZrO₂.

Como se puede observar en la **Figura 11**, el catalizador más activo por átomo de metal fue el NiW/TiO₂ con una tasa de reacción de 24.7×10^{-4} molec. gua./at_{met}·s. Por otra parte, los catalizadores NiW/ZrO₂ y NiW/Al₂O₃ exhibieron tasas de reacción de 6.1×10^{-4} y 13.8×10^{-4} molec. gua./at_{met}·s, respectivamente. Siendo el material soportado en circonia el menos activo de los tres catalizadores soportados en óxidos simples.

Estos resultados contrastan con lo observado por Bui y col.[4]. Para catalizadores CoMo, ellos reportaron mayor tasa de reacción en la HDO de guayacol para el catalizador soportado en ZrO₂ que fue 5 y 11 veces más activo que los catalizadores CoMo/TiO₂ y CoMo/Al₂O₃, respectivamente.

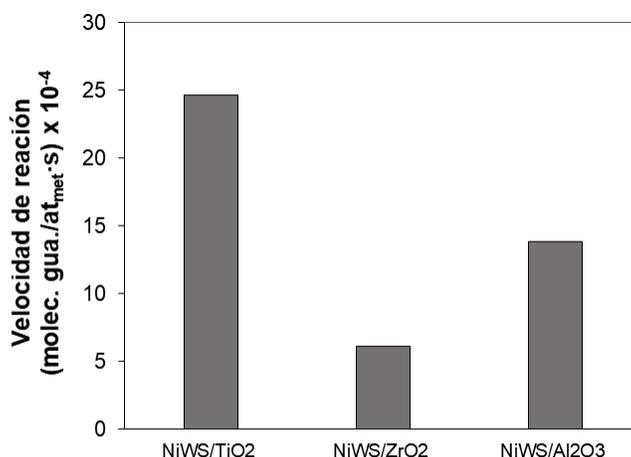


Figura 11. Tasas de reacción intrínsecas de los catalizadores NiW sulfurados.

Los productos obtenidos con cada uno de los catalizadores soportados en óxidos simples en función de la conversión de guayacol se presentan en la **Figura 12**. A conversiones menores del 10% se observa que el producto principal para el catalizador NiW/TiO₂ (a) es fenol, el cual a una conversión cercana al 90% comienza a consumirse al mismo tiempo que el porcentaje de compuestos desoxigenados aumenta hasta alcanzar un

80%. Para este catalizador solo se observaron trazas de catecol, lo cual sugiere que la ruta principal de transformación del guayacol es la DMO.

Para el catalizador NiW/ZrO₂ (b) se observó la producción de catecol a bajas conversiones, cuya curva comienza a descender cuando el guayacol alcanza el 19% de conversión al tiempo que los porcentajes de fenol, productos metilados y compuestos desoxigenados crece. Este comportamiento sugiere que en este catalizador la ruta principal de reacción del guayacol fue la DME.

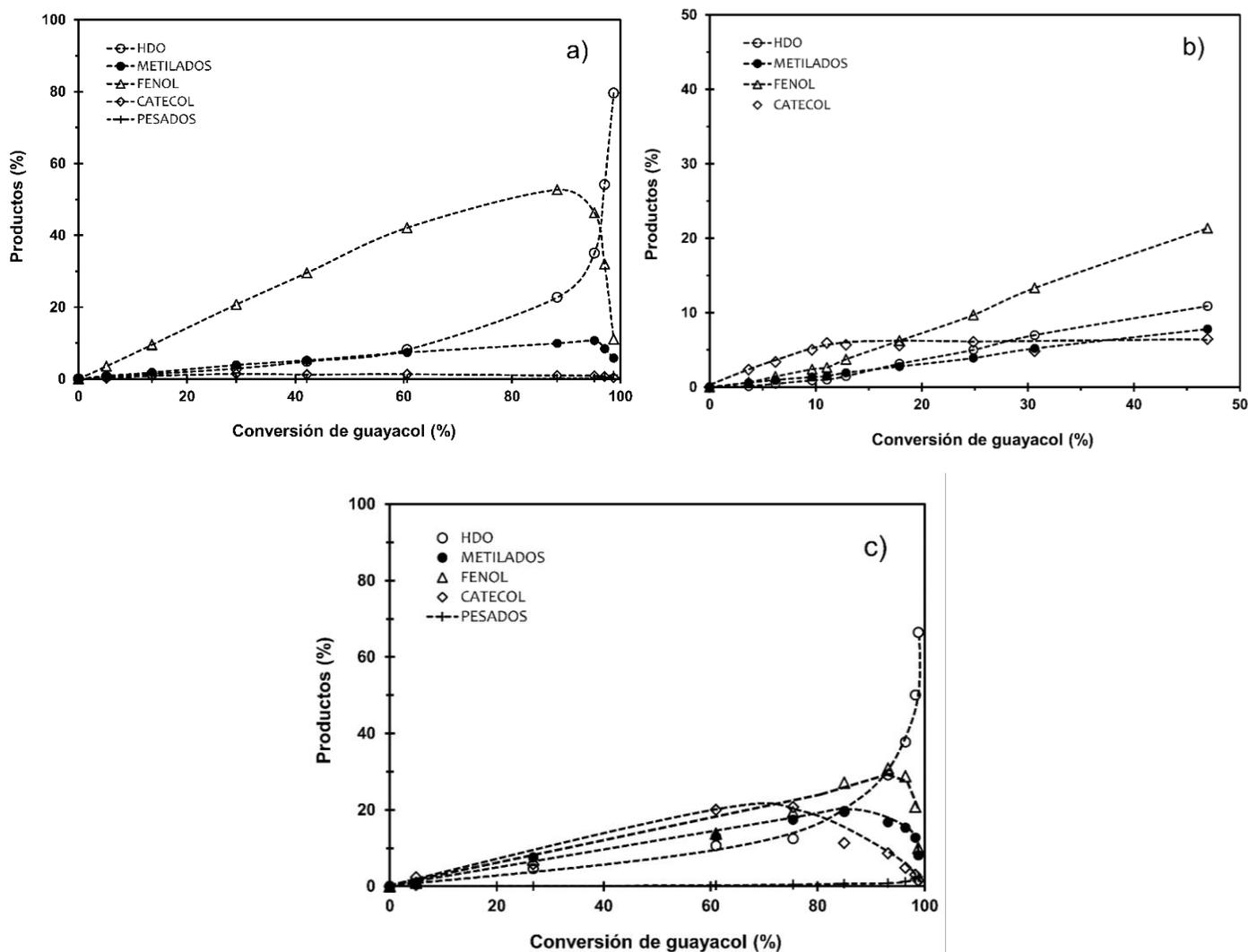


Figura 12. Porcentaje de productos en función de la conversión de guayacol para los soportes: a) NiW/TiO₂, b) NiW/ZrO₂ y c) NiW/Al₂O₃

En la **Figura 12 (c)** correspondiente al catalizador NiW/Al₂O₃, es posible observar la aparición simultánea de catecol, fenol, compuestos metilados y algunos desoxigenados desde bajas conversiones de guayacol. Posteriormente, al alcanzar conversiones mayores al 80%, catecol, fenol y los compuestos metilados comienzan a consumirse y el porcentaje de compuestos desoxigenados crece hasta alcanzar un 70%.

4.3 Evaluación catalítica de NiWS/TZ(80/20), NiWS/TZ(60/40) y NiWS/TZ(40/60)

La actividad de catalizadores NiW sulfurados y soportados en óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂ a tres distintas composiciones se reporta en la **Figura 13**. Como es posible observar, el catalizador NiWS/TZ(80/20) resultó ser tres veces más activo que los catalizadores NiWS/TZ(60/40) y NiWS/TZ(40/60) cuyo contenido de titanía es menor.

Como se vio en la sección anterior, tal parece que el contenido de TiO₂ en el soporte tiene un papel relevante en la actividad catalítica de los materiales NiW, al ser los catalizadores con mayor contenido de este óxido los que presentan las mayores tasas de reacción.

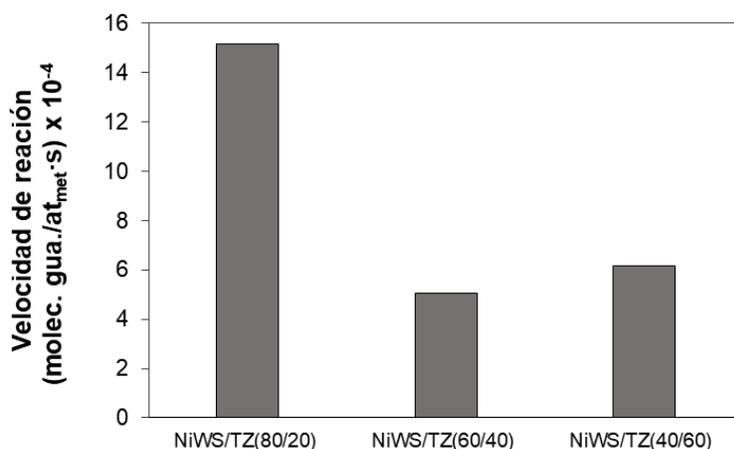


Figura 13. Tasas de reacción intrínsecas de los catalizadores NiW sulfurados soportados en óxidos mixtos.

Contrario a los catalizadores soportados en óxidos simples, los materiales soportados en óxidos mixtos exhibieron selectividades bastante similares (**Figura 14**). Para los tres casos, el primer producto en aparecer fue catecol, lo que demuestra una preferencia hacia la ruta DME. Posteriormente, a conversiones cercanas al 10% la producción de fenol

comienza a crecer hasta alcanzar una selectividad máxima por arriba del 50%. A conversiones altas el fenol y el catecol se consumen mientras que la aparición de productos completamente desoxigenados crece. También, se puede observar la presencia considerable de compuestos metilados, principalmente metil-catecoles y metil-fenoles (cresoles).

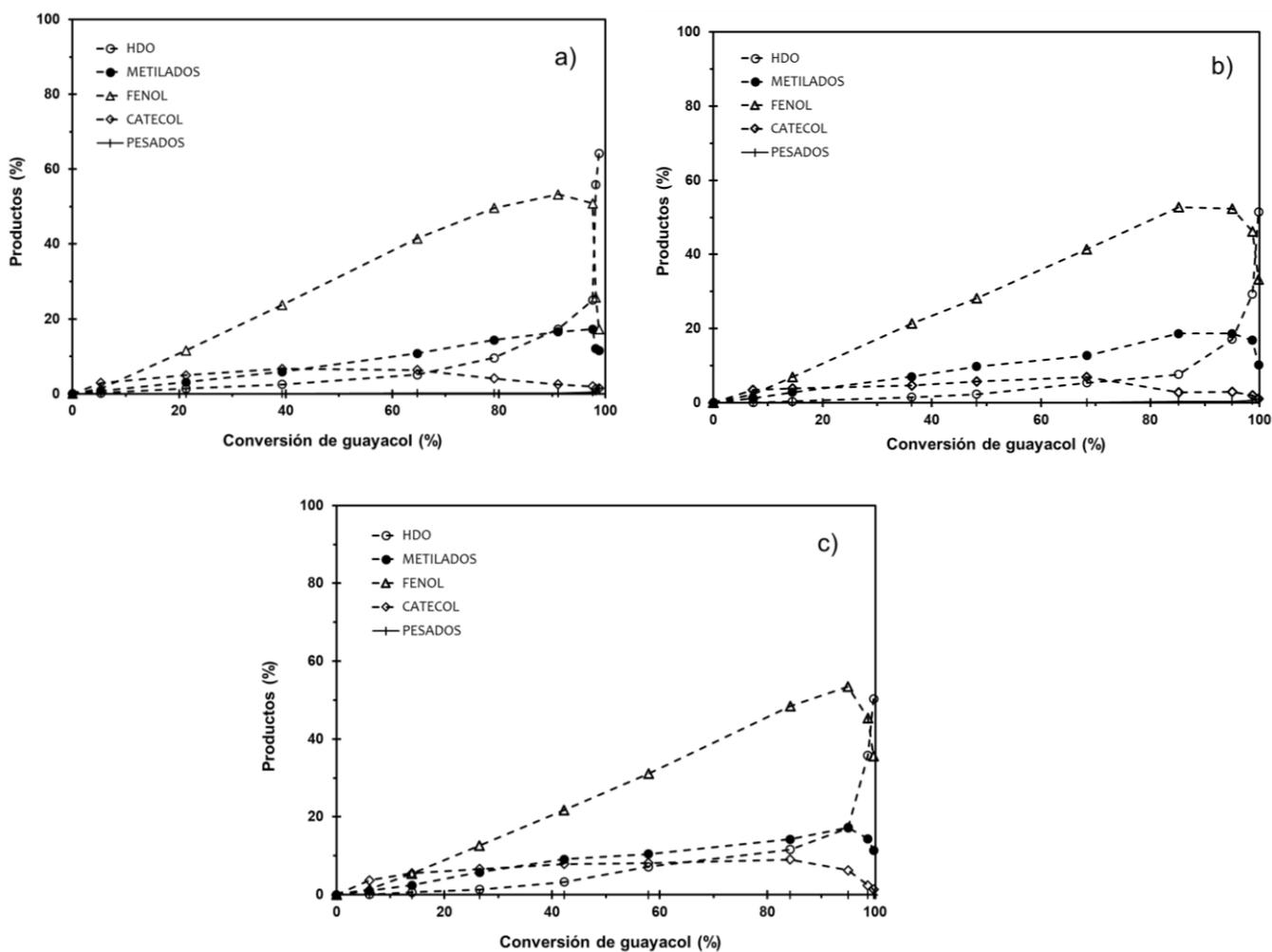


Figura 14. Porcentaje de productos en función de la conversión de guayacol para los soportes: a) NiW/TZ(80/20), b) NiW/TZ(60/40) y c) NiW/TZ(40/60)

4.4 Evaluación catalítica de catalizadores monometálicos

Con el fin de elucidar la influencia de cada uno de los metales en la actividad catalítica para la reacción de HDO de guayacol, se evaluaron catalizadores de sulfuros de Ni y W por separado.

En el caso de los catalizadores de sulfuro de W, el material con mayor actividad fue el WS/TiO₂ con una tasa de reacción intrínseca de 18.5×10^{-4} molec. gua/at_{met}·s. Los otros dos catalizadores mostraron una tasa intrínseca casi 3 veces menor. Sin embargo, al calcular la tasa de reacción por gramo de catalizador, el material más activo fue el WS/TZ(40/60) con una tasa de reacción específica de 9.1×10^{-7} mol/g·s. Estas diferencias se deben al área superficial distinta de los materiales. Las tasas de reacción específica e intrínseca están reportadas en la **Tabla 5**.

Respecto a los catalizadores NiS, se evaluaron dos, soportados en TZ(80/20) y TZ(60/40). Por átomo de metal, el catalizador NiS/TZ(80/20) tuvo mayor actividad al presentar una tasa de reacción de 17.3×10^{-4} molec. gua/at_{met}·s. No obstante, cuando se hace la comparación por gramo de catalizador, el material soportado en TZ(60/40) presentó mayor actividad con una tasa de reacción específica de 9.4×10^{-7} mol/g·s.

Tabla 5. Tasas de reacción de los catalizadores monometálicos sulfurados en la reacción de HDO de guayacol.

	$r \text{ (mol/g·s)} \times 10^{-7}$	$r \text{ (molec. gua/at}_{\text{met}}\text{·s)} \times 10^{-4}$
WS/TiO ₂	6.6	18.5
WS/TZ(60/40)	7.7	5.8
WS/TZ(40/60)	9.1	7.6
NiS/TZ(80/20)	8.0	17.4
NiS/TZ(60/40)	9.4	13.1

En la **Figura 15** se presentan las gráficas de selectividad en función de la conversión de guayacol. Contrario a lo que se esperaba, no se observaron grandes diferencias en las selectividades de los catalizadores de sulfuro de tungsteno (WS) y sulfuro de níquel (NiS). En todos los casos, al inicio de la reacción se pudo observar la aparición simultánea de fenol, catecol y productos metilados (principalmente cresoles). Solo con los materiales WS/TiO₂ y NiS/TZ(60/40) se observó la presencia de ciclohexanol, producto de la hidrogenación del fenol.

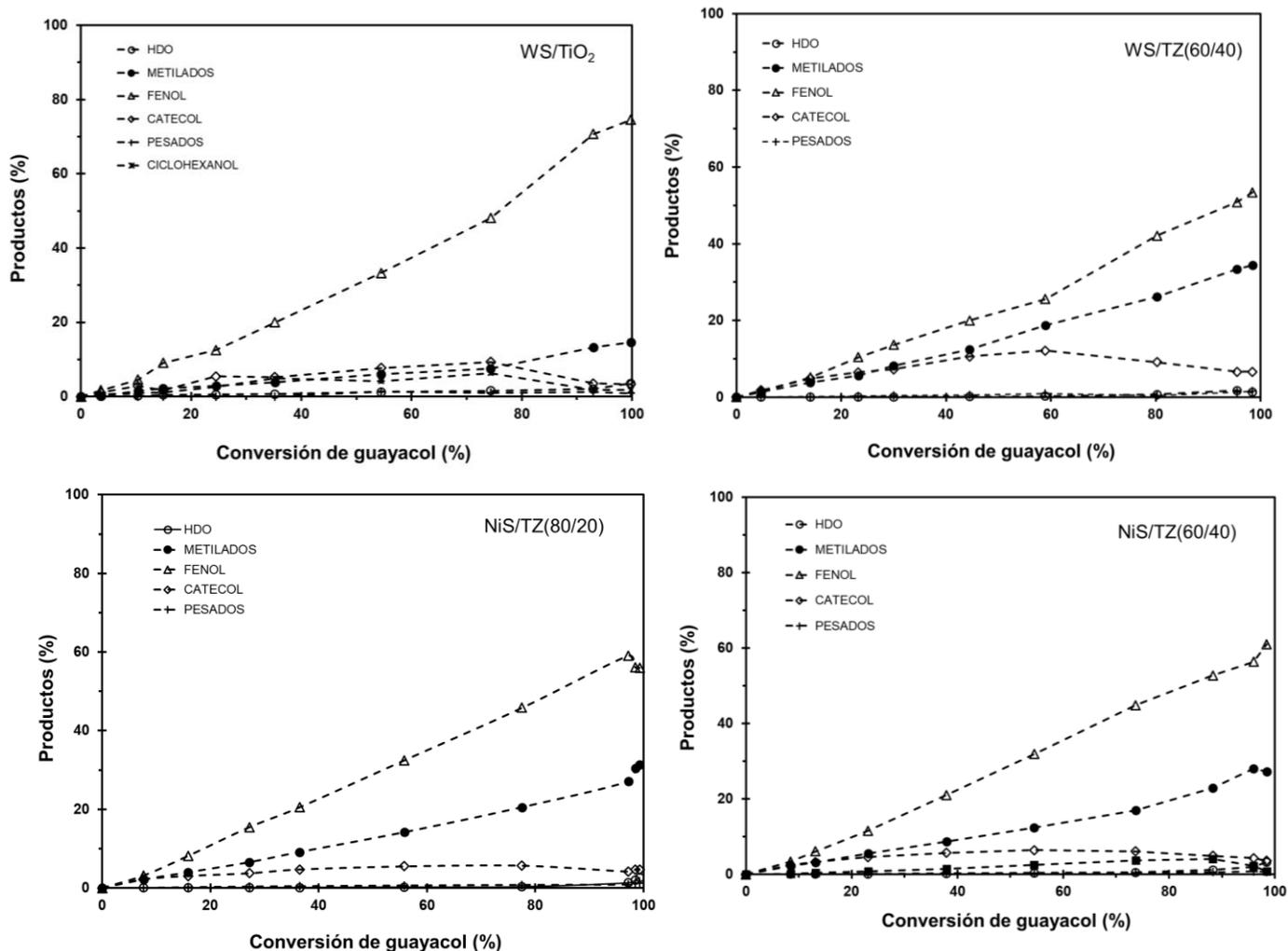


Figura 15. Porcentaje de productos en función de la conversión de guayacol para los catalizadores monometálicos sulfurados.

Para todos los materiales, el producto principal fue fenol y solo a conversiones por arriba del 80% se observa la aparición de productos desoxigenados (benceno, ciclohexano y ciclohexeno). La menor producción de compuestos metilados se obtuvo con el catalizador WS/TiO₂.

4.5 Evaluación catalítica en fase óxido

Debido a que el catalizador NiWS/TiO₂ fue el más activo, se tomó la decisión de evaluar el mismo material en fase óxido con el propósito de observar los efectos de la fase sulfuro y la fase óxido en la actividad catalítica.

La gran diferencia de tasas de reacción entre el catalizador NiWO_x/TiO₂ y el NiWS/TiO₂ es evidente (**Figura 16**). El material en fase óxido fue 4.5 y 2 veces menos activo que los catalizadores bimetálico y monometálico sulfurados, respectivamente. Esto hace evidente la importancia de la etapa de sulfuración para la mejora de la actividad de los catalizadores NiW en la HDO de guayacol.

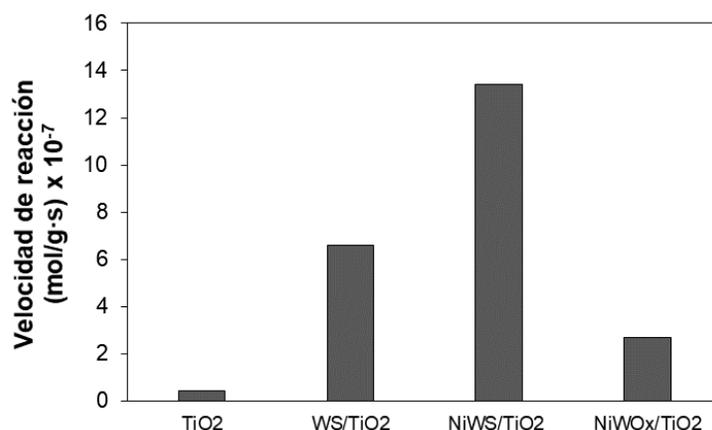


Figura 16. Tasas de reacción de los catalizadores sulfurados TiO₂, WS/TiO₂ y NiWS/TiO₂, y el catalizador en fase óxido NiWO_x/TiO₂.

También se observaron diferencias en las selectividades entre los cuatro materiales. Al inicio de la reacción, con los catalizadores NiWS/TiO₂ y WS/TiO₂ se observó la aparición de fenol como producto principal, lo que sugiere que el grupo metoxi del guayacol fue eliminado vía la ruta DMO. En el caso de los materiales TiO₂ y NiWO_x/TiO₂, el producto principal después de comenzar la reacción fue catecol, sugiriendo que la reacción procedió vía la ruta DME.

En la **Figura 17** se presenta la selectividad para cada uno de los catalizadores soportados en titania y para el soporte TiO₂ a una conversión de guayacol del 15%. A pesar de que la presencia de productos metilados se observó con todos los materiales, fueron el soporte TiO₂ y el catalizador en fase óxido NiWO_x/TiO₂ los que presentaron mayor producción de dichos compuestos. Por otro lado, la formación de ciclohexanol, producto de la vía de HID del fenol, solo fue observado con el catalizador monometálico WS/TiO₂.

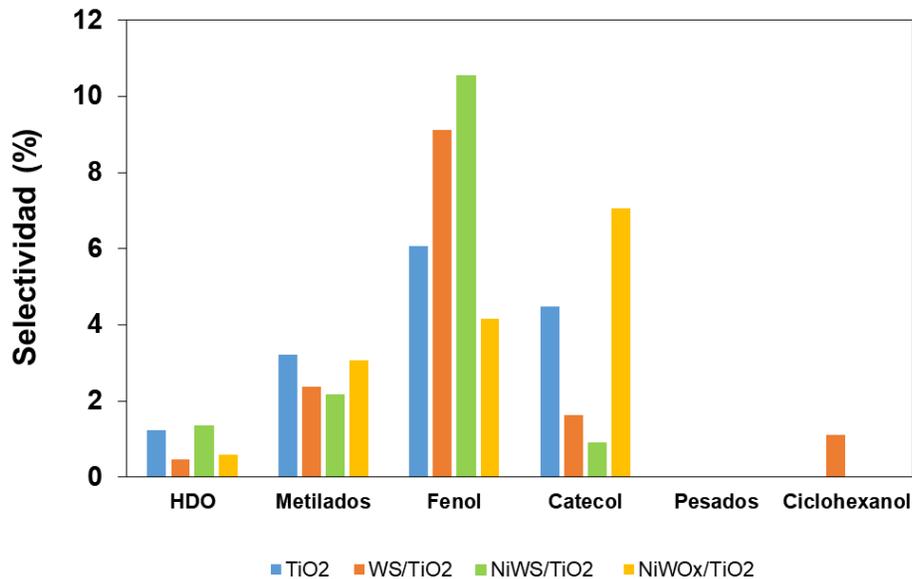


Figura 17. Comparación de selectividades al 15% de conversión de guayacol para los catalizadores soportados en TiO₂.

Con base en los resultados reportados en este capítulo, es posible asegurar que la actividad y la selectividad de los catalizadores NiW en la reacción de HDO de guayacol, no dependen solamente de la naturaleza del soporte, sino también, de la presencia de fases sulfuradas en los catalizadores. Estas últimas son relevantes para la producción y altos rendimientos de compuestos completamente desoxigenados.

4.6 Referencias

- [1] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *J. Catal.* 154 (1995) 288–298. doi:10.1006/jcat.1995.1170.
- [2] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 246–255. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.031.
- [3] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 239–245. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.025.
- [4] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 246–255. doi:10.1016/J.APCATB.2010.10.031.

CAPÍTULO

V

Resultados de caracterización

5.1 Fisisorción de N₂ y difracción de rayos X (DRX)

Las propiedades texturales de los soportes con base en TiO₂ y ZrO₂ se muestran en la **Tabla 6**. Donde es posible observar que los valores de las áreas superficiales y el volumen de poro de los óxidos mixtos no dependió de la proporción de titania o circonia. Sin embargo, se pudo ver un incremento notable en el área superficial de los óxidos mixtos respecto a los óxidos simples.

Tabla 6. Composición másica y propiedades texturales de los soportes después de calcinación a 500°C.

Soporte	% peso TiO ₂	% peso ZrO ₂	Sg (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
TiO ₂	100	0	76.1	0.19
ZrO ₂	0	100	69.0	0.12
TZ(40/60)	40	60	258.0	0.40
TZ(60/40)	60	40	285.1	0.55
TZ(80/20)	80	20	180.0	0.44

Los difractogramas de rayos X de TiO₂, ZrO₂ y sus respectivos catalizadores NiW se presentan en la **Figura 18**. Los soportes se sintetizaron por el método sol-gel con post tratamiento solvotérmico y se calcinaron a 500°C, los catalizadores se calcinaron a 400°C. En todos los casos los materiales resultaron cristalinos.

La titania y el catalizador NiW/TiO₂, presentaron picos correspondientes a las fase anatasa (A) de la TiO₂; mientras para el difractograma de circonia y el catalizador NiW/ZrO₂, se observan picos asignados a una mezcla de cristales en fases monoclinica (M) y cúbica (C). En ambos casos, no se observó algún pico correspondiente a níquel o tungsteno, por lo que se infiere que dichos metales se encuentran correctamente dispersos sobre los soportes.

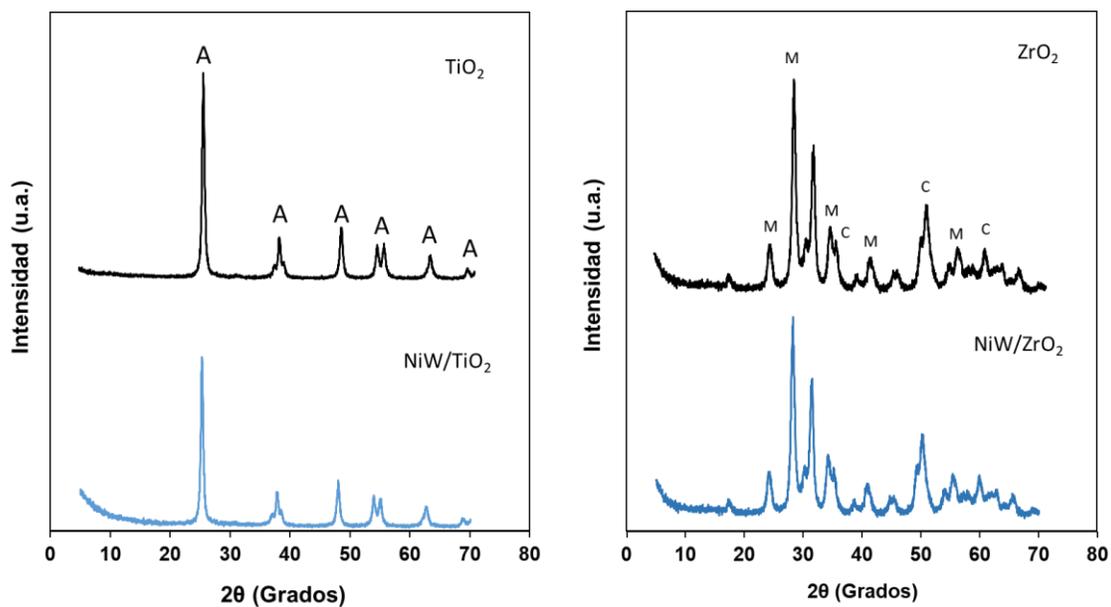


Figura 18. Difractogramas de los óxidos simples TiO₂ y ZrO₂, y de los catalizadores NiW/TiO₂ y NiW/ZrO₂. A=Anatasa, C=Cúbica, M=Monoclínica

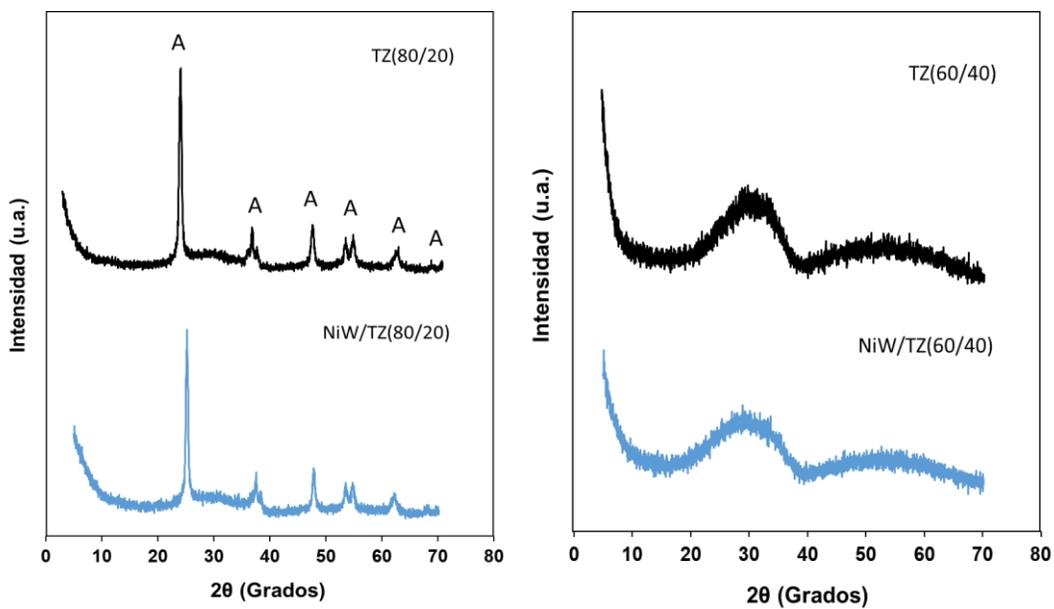


Figura 19. Difractogramas de los óxidos mixtos TZ(80/20) y TZ(60/40), y de los catalizadores NiW/TZ(80/20) y NiW/TZ(60/40). A=Anatasa

Los difractogramas de los óxidos mixtos TZ(80/20) y TZ(60/40), y de los catalizadores NiW/TZ(80/20) y NiW/TZ(60/40) se muestran en la **Figura 19**. El soporte TZ(80/20) y su respectivo catalizador NiW, presentaron picos correspondientes a la fase anatasa (A) de la titania debido al alto porcentaje de este óxido en dichos materiales (80% en peso de TiO_2), lo cual coincide con lo reportado en la literatura [1]. De la misma manera que en los difractogramas de los catalizadores soportados en los óxidos simples, no se observaron picos correspondientes a níquel o tungsteno, lo que indica que existe una buena dispersión de dichos metales.

Por otro lado, los materiales TZ(60/40), TZ(40/60) (los difractogramas de ambos materiales fueron similares por lo que solo se presenta uno de ellos) y sus respectivos catalizadores NiW, no presentaron la cristalinidad observada en los casos anteriores. Como puede observarse en el difractograma correspondiente, solo se presentan dos picos anchos en ambos casos, el primero con centro en $2\theta=30^\circ$ y el segundo con centro en $2\theta=55^\circ$.

De acuerdo con Barrera y col.[2,3] Este tipo de materiales que no exhiben picos definidos de ninguno de los dos óxidos (TiO_2 o ZrO_2) son catalogados como amorfos, y esto puede ser resultado de una fuerte interacción entre ambos óxidos.

5.2 UV-vis

Los espectros de Reflectancia difusa UV-Vis de los soportes y los catalizadores calcinados se muestran en las **Figuras 20 (a) y (b)**, respectivamente. En la región ultravioleta del espectro, de 200 nm a 400 nm, se observaron las bandas de absorción correspondientes a las transiciones electrónicas ligando-metal (L-M).

En el caso de los soportes, la titania presentó dos bandas con máximos en 350 nm y 320 nm, atribuidas a las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ [4]. Entre 200 nm y 360 nm la circonia presentó una sola banda asignada a las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ con máximo aproximadamente a 225 nm y una banda más pequeña cerca de 350 nm [5].

En los espectros de los soportes de óxidos mixtos también se observaron dos bandas de absorción en esta región del espectro. Los materiales TZ(80/20) y TZ(60/40) muestran un punto de inflexión cercano a los 400 nm, mientras el correspondiente al soporte TZ(40/60) estuvo cercano a los 370 nm. La diferencia en el desplazamiento del borde de transferencia de carga entre los óxidos simples y los óxidos mixtos estuvo asociada a la cantidad de titania o circonia presente en el soporte. La combinación de titania, como semiconductor con un material aislante como la circonia, provoca un incremento en la brecha de energía de los materiales modificando el carácter de las bandas de conducción [4].

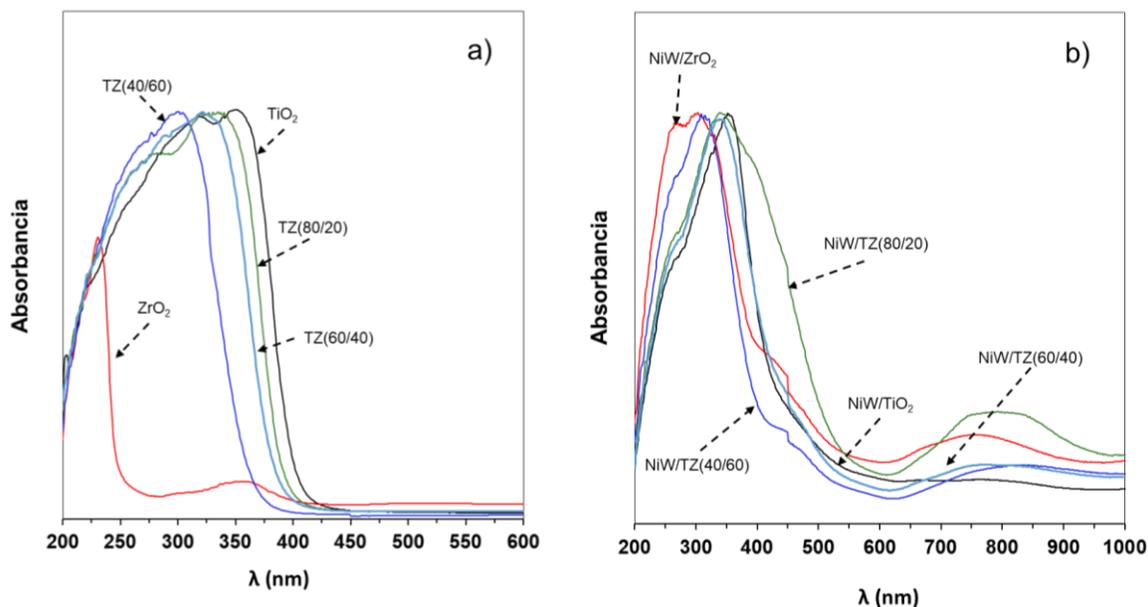


Figura 20. Espectros UV-vis de los soportes calcinados a 500°C (a) y de los catalizadores calcinados a 400°C (b).

Las bandas de absorción de los catalizadores calcinados se muestran en la **Figura 20 (b)**. En todas las muestras se observó una banda principal cerca de los 300 nm y un hombro cercano a 250 nm. En esta región del espectro ultravioleta están presentes las transiciones de transferencia de carga correspondientes a $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. De acuerdo con lo reportado en literatura [6,7], entre 300 nm y 480 nm se encuentran las transiciones electrónicas asociadas a especies octaédricas de tungsteno (W_{oh}) y entre 200 nm y 300 nm las correspondientes a especies tetraédricas (W_{th}). Sin embargo, no fue posible realizar un análisis más profundo de los espectros debido a la coexistencia de las bandas de absorción del tungsteno y la titania en la región UV.

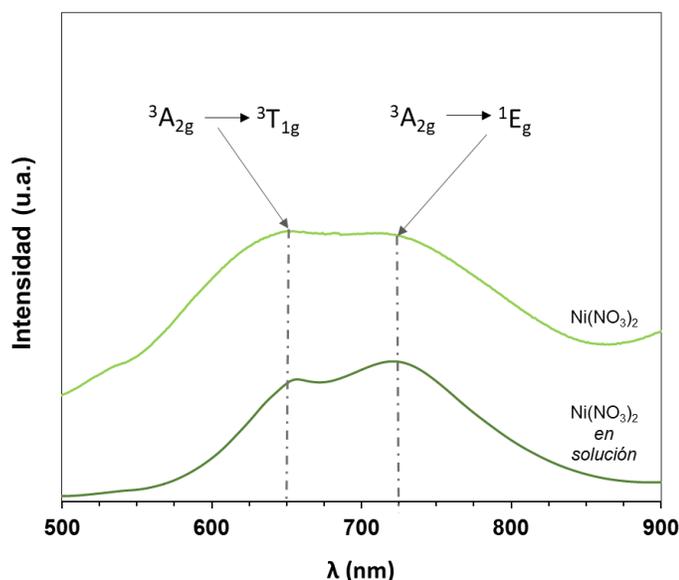


Figura 21. Transiciones electrónicas de especies de Ni^{2+} en la región ultravioleta.

Por otra parte, en el rango visible, entre 400 nm y 1000 nm, se localizan las bandas de absorción de las transiciones d-d del Ni^{2+} . Todos los materiales, a excepción del catalizador soportado en TiO_2 , muestran una banda amplia entre 600 nm y 950 nm. En esta región del espectro se localizan especies de níquel en configuración octaédrica con estado basal $^3A_{2g}$ (3F). De acuerdo con lo reportado por Woolfolk y col. [8] son dos las transiciones electrónicas que están presentes en la banda de absorción asociada a las especies octaédricas de Ni^{2+} . En la **Figura 21** se muestran los espectros correspondientes al nitrato de níquel puro en estado sólido y en solución, además de las transiciones $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ y $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ de las especies de Ni^{2+} . Estas transiciones se representan con los símbolos de Mulliken para nombrar los estados energéticos en un campo de ligandos [9].

También, se ha observado que especies de Ni^{2+} con simetría tetraédrica pueden estar localizadas alrededor de las longitudes de onda 376, 650 y 977 nm [10]. No obstante, es importante mencionar que la posición de las bandas puede cambiar ligeramente debido a la influencia del soporte o a las interacciones Ni-W [11]. En el caso particular de los catalizadores estudiados en este trabajo, en los materiales soportados en los tres óxidos mixtos se observaron tres bandas a 675, 750 y 840 nm, mientras los materiales soportados en TiO_2 y ZrO_2 , presentaron bandas en 660 y 760 nm. Dichas bandas presentes entre 750 y 840 nm confirman la existencia de especies Ni^{2+} con simetría octaédrica en todos los catalizadores analizados.

5.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de reducción de los catalizadores NiW calcinados se muestran en la **Figura 22**. El catalizador NiW/ TiO_2 exhibió picos de reducción con centros en 350°C, 430°C y 720°C. De forma similar, el catalizador NiW/ ZrO_2 mostró tres picos con máximos en 360°C, 453°C y 725°C. Los hombros observados a 350°C y 360°C para los catalizadores soportados en TiO_2 y ZrO_2 , respectivamente, están asociados a la reducción de especie Ni^{2+} . Por otro lado, los picos en 430°C y 453°C pueden corresponder a la reducción de especies Ni-O-W, de acuerdo a lo reportado en la literatura [12,13], mientras los picos amplios con máximos en 720°C y 725°C se atribuyen a la reducción de especies de tungsteno $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$. Cabe mencionar que la TiO_2 al reducirse a temperaturas cercanas a las cuales se lleva a cabo la reducción del tungsteno, puede estabilizar a las especies W^{4+} debido a la similitud de la estructura cristalina de la TiO_2 y el WO_2 [14,15].

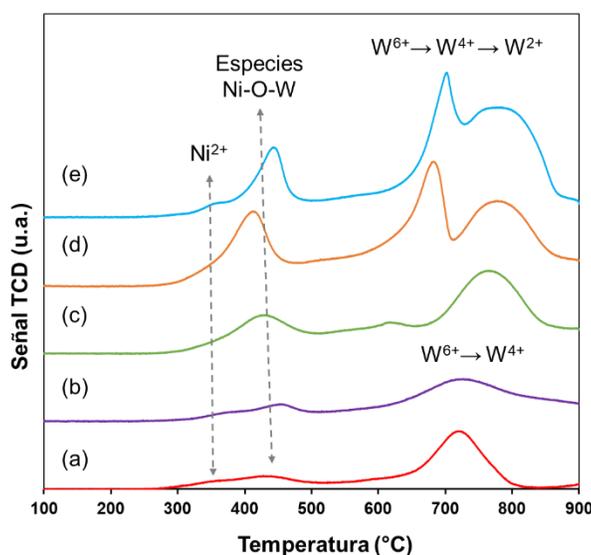


Figura 22. Perfiles TPR de los catalizadores calcinados a 400°C: (a) NiW/ TiO_2 , (b) NiW/ ZrO_2 , (c) NiW/TZ(80/20), (d) NiW/TZ(60/40) y (e) NiW/TZ(40/60)

Los perfiles de reducción de los catalizadores NiW soportados en los tres óxidos mixtos presentaron un comportamiento distinto al observado con los catalizadores NiW/TiO₂ y NiW/ZrO₂.

Para el catalizador NiW/TZ(80/20) se observó un pico amplio de reducción a 430°C que incluye a la reducción de especies de níquel en coordinación octaédrica y a especies de níquel interactuando con el tungsteno. A temperaturas altas, cercanas a los 700°C, el pico correspondiente a la reducción de especies de tungsteno presentó un desplazamiento de 40°C, comparado con el catalizador soportado en TiO₂. El hombro pequeño con máximo en 620°C se asocia con la reducción del W⁶⁺ en especies NiWO₄.

Además, en los catalizadores soportados en TZ(60/40) y TZ(40/60) es posible observar un pico de reducción de mayor tamaño a 425°C y 447°C, respectivamente, ambos con un hombro pequeño a una temperatura de 350°C. Estos picos, asociados a la reducción de especies Ni²⁺ y especies Ni-O-W, como se explicó anteriormente para el resto de las muestras. Los picos que se observan cercanos a 700°C y 800°C en los perfiles de reducción de los catalizadores NiW/TZ(60/40) Y NiW/TZ(40/60) están relacionados con las transiciones de especies de tungsteno W⁶⁺→W⁴⁺→W²⁺. Se ha reportado que esta reducción en dos pasos, correspondiente al WO₃, puede atribuirse al tipo de interacción de especies de tungsteno con los soportes de óxidos mixtos[14].

5.4 Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD)

Para llevar a cabo la reacción de HDO de guayacol se requiere un catalizador con funciones tanto ácidas como metálicas. Por ejemplo, en la literatura se ha observado que los sitios ácidos de materiales Ni-Co soportados en Al-MCM-41 catalizaron las reacciones de desmetilación y transalquilación del guayacol, mientras los sitios metálicos del cobalto promovieron la hidrogenólisis del enlace C_{ar}-OCH₃ para producir productos libres de oxígeno[16].

Debido a la importancia que tienen las propiedades ácidas en reacciones de compuestos oxigenados presentes en el bio-aceite, como ya se mencionó anteriormente, se realizó la desorción de NH₃ a temperatura programada de nuestros materiales con el fin de determinar su fuerza ácida.

En las **Figuras 23** y **24** Se muestran los perfiles de desorción de NH₃ de los soportes y los catalizadores NiW calcinados. El soporte TiO₂ mostró un pico ancho entre 120°C y 550°C, y un pico más pequeño a 745°C. El perfil de desorción de la ZrO₂ exhibió varios picos

pequeños a las temperaturas 220°C, 250°C, 440°C, 700°C y 780°C, y un pico de mayor magnitud a 550°C.

Los perfiles TPD correspondientes a los soportes y los catalizadores con base en óxidos mixtos fueron bastante similares, por lo que en este trabajo solo se presenta el perfil de desorción de los materiales TZ(80/20). En el perfil de desorción del soporte TZ(80/20) el pico más alto se localiza en 250°C, también es posible observar un hombro entre 300°C y 550°C, y un pico más pequeño en 640°C. Estos resultados indican que la TiO_2 y los óxidos mixtos, en este caso particular, el soporte TZ(80/20) tienen, en su mayoría, sitios de acidez débil, mientras el soporte ZrO_2 mostró predominancia de sitios con acidez media. Esto coincide con los datos reportados por otros autores [17,18].

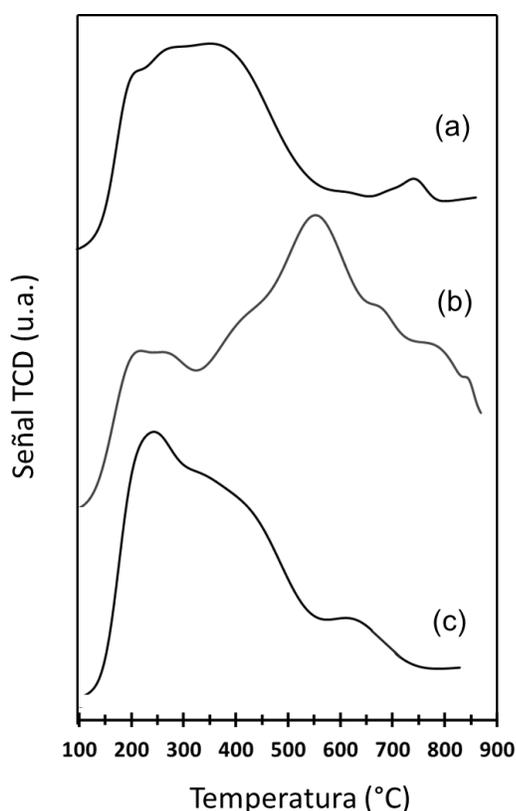


Figura 23. Perfiles de desorción de amoníaco de los soportes calcinados a 500°C: (a) TiO_2 , (b) ZrO_2 y (c) TZ(80/20).

El perfil de desorción del catalizador NiW/TZ(80/20) fue muy parecido al del soporte TZ(80/20), lo que indica que no se modificó la fuerza acida al impregnar el níquel y el tungsteno. Es posible observar un pico ancho localizado entre 150°C y 600°C correspondiente a sitios de acidez débil y media.

Por otro lado, el catalizador NiW/TiO₂ exhibe dos picos principales a 550°C y 740°C, lo que indica un incremento de sitios con acidez media comparando con el soporte de titania.

Para el catalizador NiW/ZrO₂ se observan dos pequeños picos a 400°C y 550°C, además de un pico más grande cercano a los 800°C. El último pico localizado a altas temperaturas indica que existe una interacción fuerte entre la superficie del catalizador NiW/ZrO₂ y el NH₃ adsorbido.

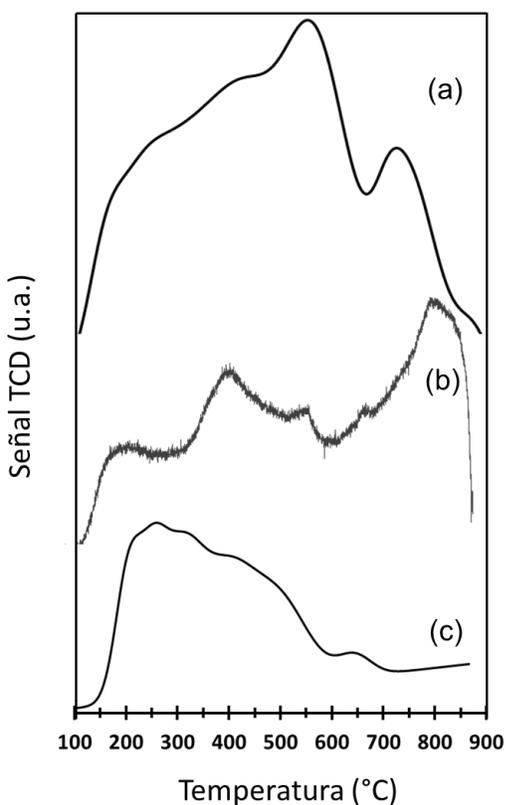


Figura 24. Perfiles de desorción de amoníaco de los catalizadores calcinados a 400°C: (a) NiW/TiO₂, (b) NiW/ZrO₂ y (c) NiW/TZ(80/20).

De acuerdo con los resultados, se pudo observar que la incorporación del níquel y el tungsteno modificaron considerablemente la fuerza de los sitios ácidos de los soportes TiO₂ y ZrO₂. Un comportamiento similar fue reportado por Park y col. [19] para un catalizador WO₃/ZrO₂. Así, los catalizadores NiW/TiO₂ y NiW/ZrO₂ exhibieron mayor presencia de sitios de acidez media y fuerte, mientras en los catalizadores de óxidos mixtos predominan los sitios de acidez débil a media.

5.5 Descomposición de isopropanol

Los soportes y catalizadores NiW calcinados se evaluaron en la reacción de descomposición de 2-propanol con el fin de obtener información referente a las propiedades ácido-base.

La reacción de descomposición de 2-propanol o isopropanol puede ocurrir vía dos principales rutas de reacción: La deshidratación, que da como productos propeno y diisopropil éter, y la ruta de deshidrogenación, que da como producto acetona (**Figura 25**)[20].

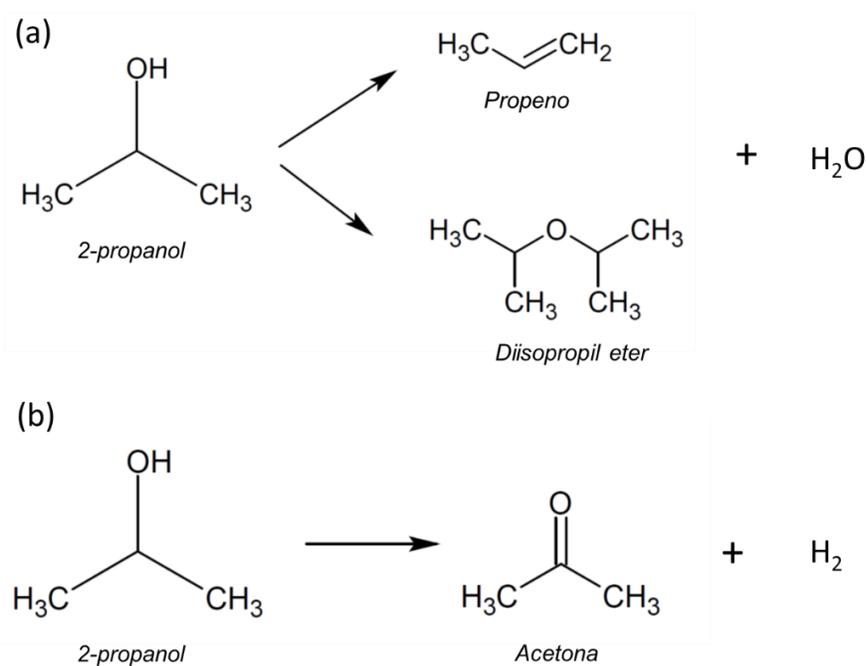


Figura 25. Productos de la descomposición del 2-propanol: (a) ruta de deshidratación y (b) ruta de deshidrogenación.

Para que la reacción de deshidratación del isopropanol se lleve a cabo se necesitan sitios ácidos fuertes y sitios básicos débiles. Por otro lado, cuando el producto de reacción es acetona, es decir, que la ruta favorecida es la deshidrogenación, los sitios involucrados son sitios de acidez media y sitios básicos fuertes, según lo reportado en la literatura [21,22].

En todas las muestras analizadas por esta técnica se observó la producción de propeno y acetona. También, se observaron trazas de diisopropil éter, excepto con el soporte TZ(80/20) y todos los catalizadores soportados en óxidos mixtos (Ver **Tabla 7**). En el caso de los soportes, la TiO₂ tuvo la selectividad más alta hacia propeno (95%), seguida del material TZ(80/20) y la ZrO₂ con 94% y 74.6%, respectivamente. La mayor selectividad de 25.2% hacia acetona fue alcanzada por la ZrO₂, lo que indica la presencia de sitios básicos fuertes y sitios con acidez media, esto último se confirmó por desorción de NH₃. Resultados similares fueron reportados por Manríquez y Rekoske [21,23]. Sin embargo, cabe mencionar, que la selectividad de la reacción de descomposición del 2-propanol es función no solo de las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción sino también, del método usado para la síntesis de los materiales.

En el caso de los catalizadores, el material NiW/TiO₂ tuvo la selectividad más alta hacia acetona (1.63%) mientras la mayor producción de propeno se observó con los catalizadores NiW/TZ(40/60) y NiW/TZ(80/20) con 99.9% cada uno. El alto rendimiento hacia la producción de propeno observado con todos los catalizadores puede indicar la presencia de sitios ácidos Brønsted, de acuerdo a lo reportado por Das y col. [24]. Sin embargo, es necesario complementar los resultados obtenidos en este estudio con otras técnicas de caracterización como la adsorción de piridina, que nos permitiría conocer específicamente, el tipo de sitios presentes en los catalizadores.

Tabla 7. Selectividades de la reacción de descomposición de 2-propanol con los soportes y catalizadores calcinados. Condiciones de reacción: T=220°C y P=1 bar.

	<i>Selectividad</i>		
	Propeno	Acetona	Diisopropil eter
TiO ₂	95.21	4.74	0.04
ZrO ₂	74.61	25.2	0.17
TZ(80/20)	94.17	5.82	-
NiW/TiO ₂	98.35	1.63	0.017
NiW/ZrO ₂	99.87	0.12	0.003
NiW/TZ(40/60)	99.93	0.06	-
NiW/TZ(80/20)	99.94	0.05	-

5.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los catalizadores que presentaron mayor actividad catalítica se analizaron usando la técnica HRTEM (por sus siglas en inglés), con el fin de comprobar la formación de cristalitas WS_2 y determinar la longitud y número de laminillas apiladas en cada soporte. En la **Figura 26** se muestran las imágenes representativas de los catalizadores sulfurados NiW/TiO_2 , $NiW/TZ(40/60)$ y $NiW/TZ(80/20)$.

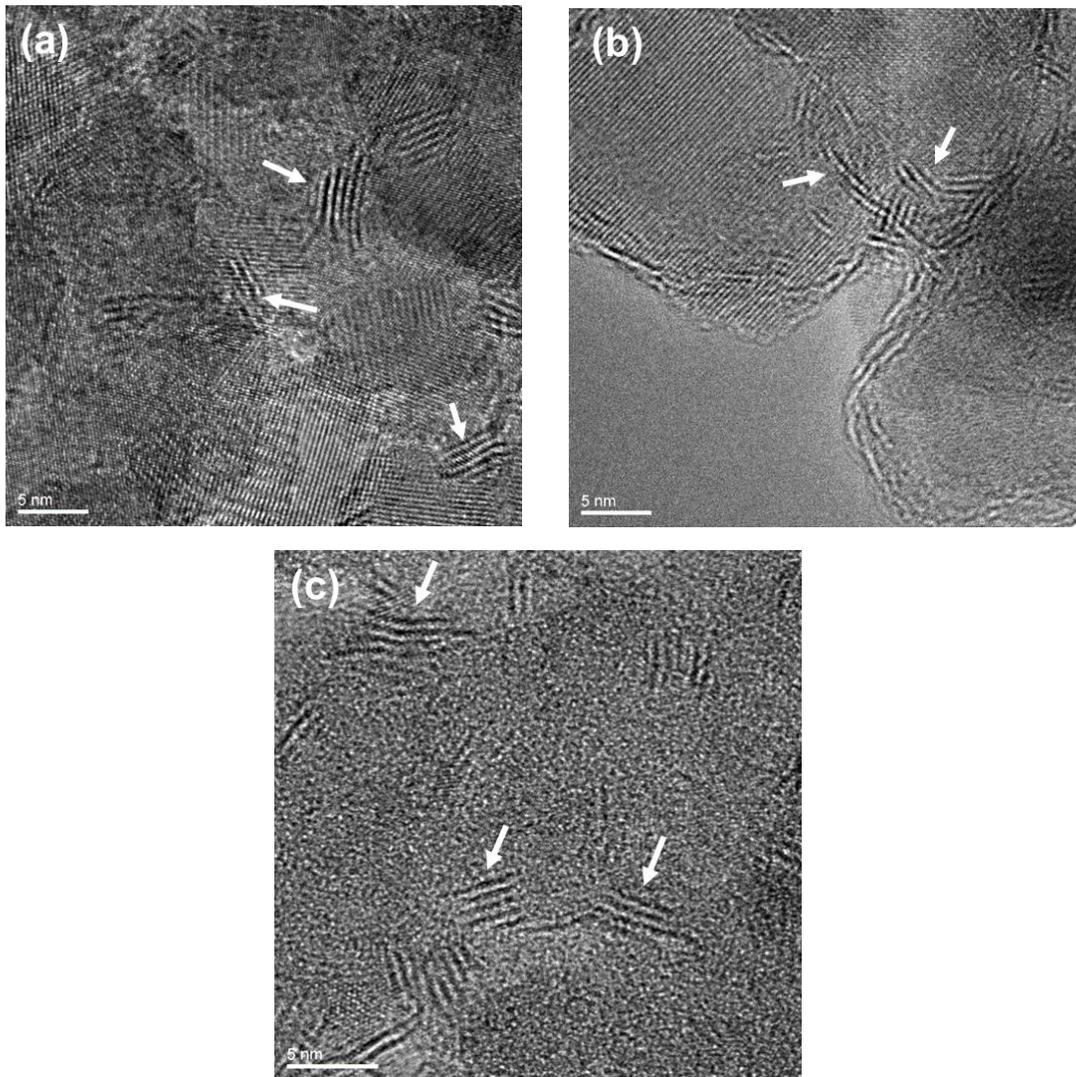


Figura 26. Imágenes HRTEM de los catalizadores sulfurados a 400°C. (a) NiW/TiO_2 , (b) $NiW/TZ(80/20)$ y (c) $NiW/TZ(40/60)$.

En las imágenes de las tres muestras fue posible observar las típicas líneas negras correspondientes a la estructura laminar WS_2 . La distancia interplanar (0.61 nm) fue consistente con el correspondiente al plano (0 0 2) de la estructura hexagonal WS_2 [25]. Por otra parte, se realizó un análisis estadístico de alrededor de 500 cristalitas para determinar la longitud promedio (L) y el número de laminillas de WS_2 apiladas (N) en cada una de las muestras (ver **Figura 27.**).

Los catalizadores NiW soportados en los óxidos mixtos TZ(40/60) Y TZ(80/20), mostraron apilamientos de dos y tres capas, principalmente, y la longitud promedio de los cristalitas WS_2 fue de 3.5 nm y 4.0 nm, respectivamente. En el caso del catalizador NiW/ TiO_2 , el número promedio de laminillas apiladas fue $N=3.5$ nm y la longitud promedio $L=3.7$ nm.

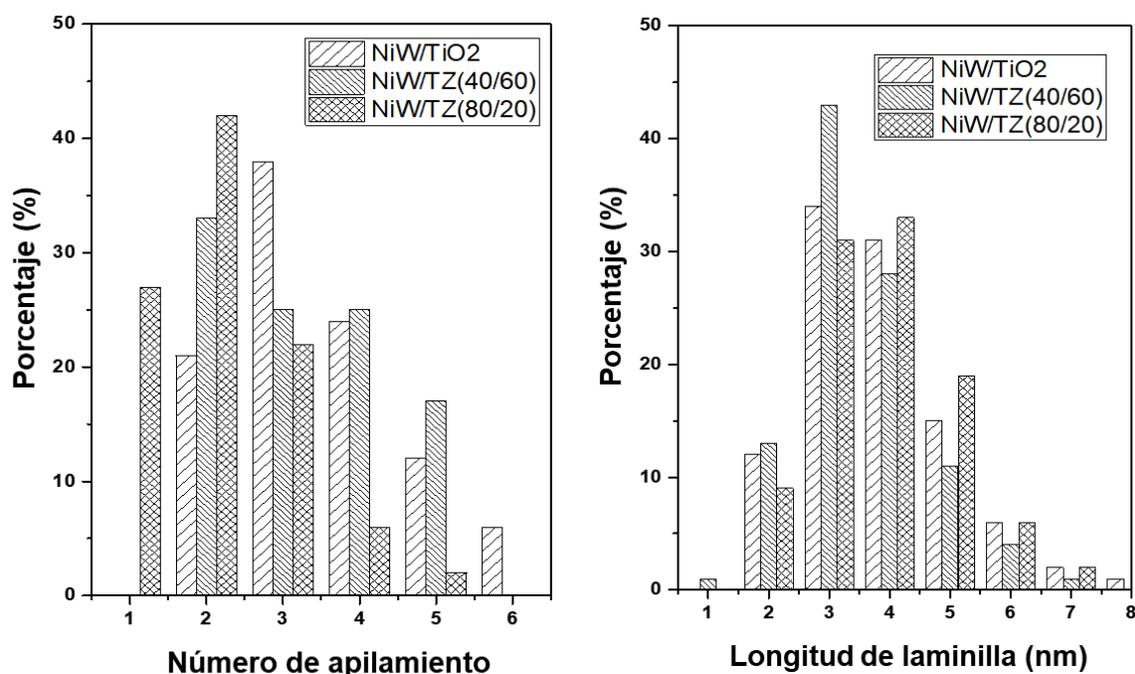


Figura 27. Distribución promedio del número de apilamiento y la longitud del cristalito WS_2 de los catalizadores sulfurados NiW/ TiO_2 , NiW/TZ(40/60) and NiW/TZ(80/20).

De acuerdo con los parámetros medidos por medio de esta técnica de caracterización, no existen diferencias significativas entre los tres catalizadores analizados, lo cual sugiere que los cristalitas WS_2 se encuentran dispersos de manera similar en dichos materiales.

5.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los catalizadores que mostraron la mayor actividad catalítica se analizaron usando la técnica XPS. Las energías de enlace de las regiones *W 4f*, *Ni 2p* y *Ti 3p* de los materiales NiW sulfurados se muestran en la **Tabla 8**. No se observaron cambios importantes en el desplazamiento de las bandas debido a la diferencia de soportes para ninguno de los catalizadores analizados, tanto en la región *W 4f* así como en la región *Ni 2p*.

Tabla 8. Localización de la principales bandas de los catalizadores NiW sulfurados en las regiones *W 4f*, *Ti 3p* y *Ni 2p*.

	<i>W4f BE (eV)</i>			<i>Ti 3p BE (eV)</i>	<i>Ni 2p BE (Ev)</i>		
	<i>W⁴⁺</i> (<i>WS₂</i>)	<i>W⁵⁺</i> (<i>WO_xS_y</i>)	<i>W⁶⁺</i> (<i>WO₃</i>)		<i>NiS</i>	<i>NiWS</i>	<i>NiO</i>
NiW/TiO₂	31.8	34.2	36.2	37.2	853	853.9	856.6
NiW/TZ(80/20)	31.9	34.2	36.2	37.3	853	853.9	856.6
NiW/TZ(40/60)	32.2	34.2	36.2	37.4	853	854.1	856.7

Se realizó una descomposición Gaussiana de los espectros en cada una de las regiones *W 4f*, *Ti 3p* y *Ni 2p*, con el fin de obtener información relacionada con las especies presentes en los catalizadores sulfurados. En la región *W 4f* del espectro XPS del catalizador NiW/TZ(80/20) se observaron los dobletes correspondientes a los niveles de energía $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ entre 31.8 eV y 38.5 eV (**Figura 28**).

A partir de la descomposición de los espectros, se observaron tres fases asociadas a tungsteno: el doblete, con bandas centradas en 31.8 eV y 34.1 eV corresponde a especies W^{4+} asociadas a la presencia de WS_2 ; las bandas con centros en 34.2 eV y 36.5 eV son asociadas a especies intermediarias de oxi-sulfuros (WO_xS_y) con número de oxidación W^{5+} , y las bandas representativas de las especies W^{6+} , se observaron en 36.2 eV y 38.5 eV, estas últimas corresponden a especies de óxido de tungsteno (WO_3) [26]. Cabe mencionar que la descomposición del espectro *W 4f* resultó un tanto complicada debido a la presencia de la banda *Ti 3p* del TiO_2 en 37.3 eV [15].

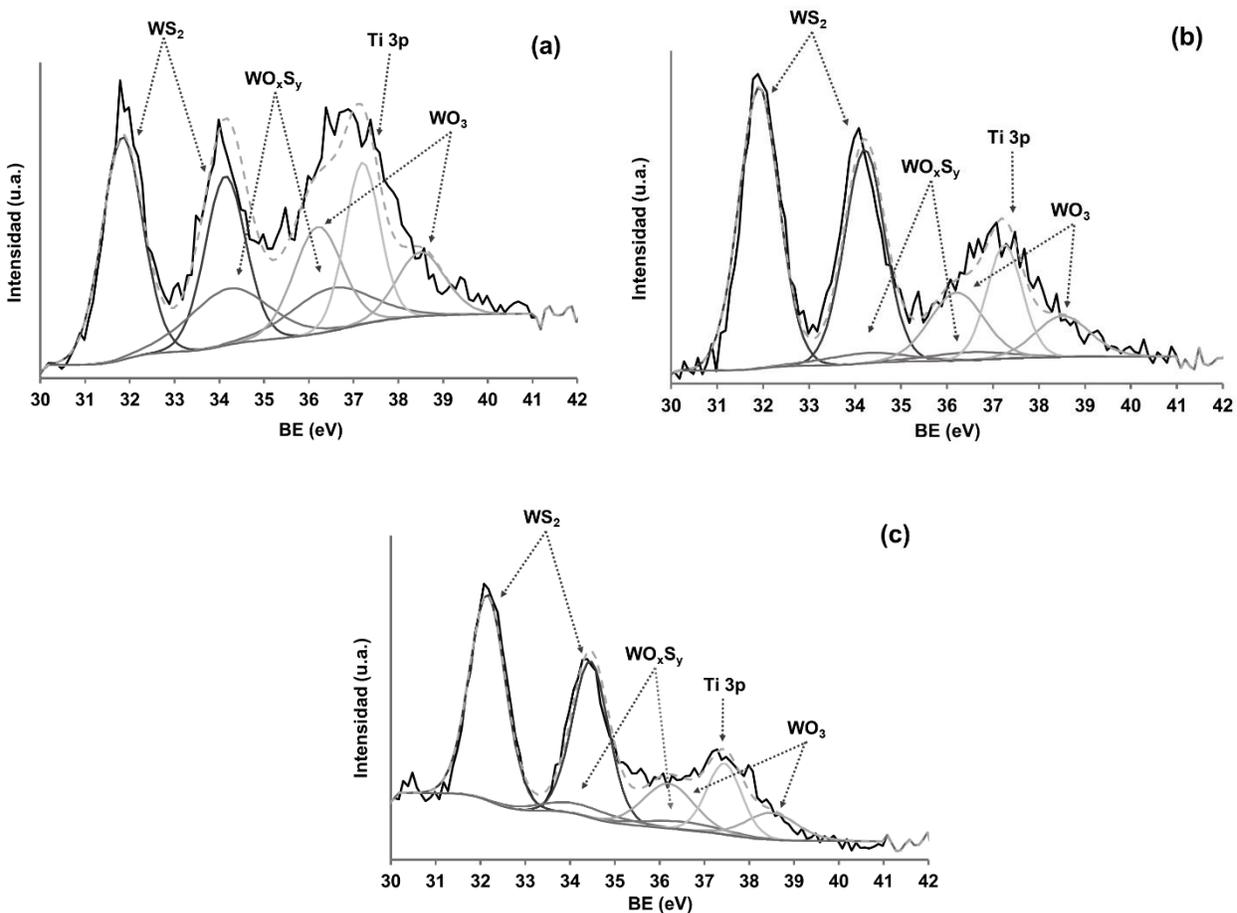


Figura 28. Espectros XPS en la región W 4f de los catalizadores NiW sulfurados a 400°C. (a) NiW/TiO₂, (b) NiW/TZ(80/20) y (c) NiW/TZ(40/60).

Los espectros XPS de los catalizadores sulfurados en la región Ni 2p_{3/2} se muestran en la **Figura 29**. La banda principal está localizada en 854 eV y se asocia con especies NiWS. Por otro lado, las bandas asociadas con la presencia de sulfuro de níquel (NiS) y especies de óxido de níquel (NiO_x) se ubican en 853 eV y 856.6 eV, respectivamente [8].

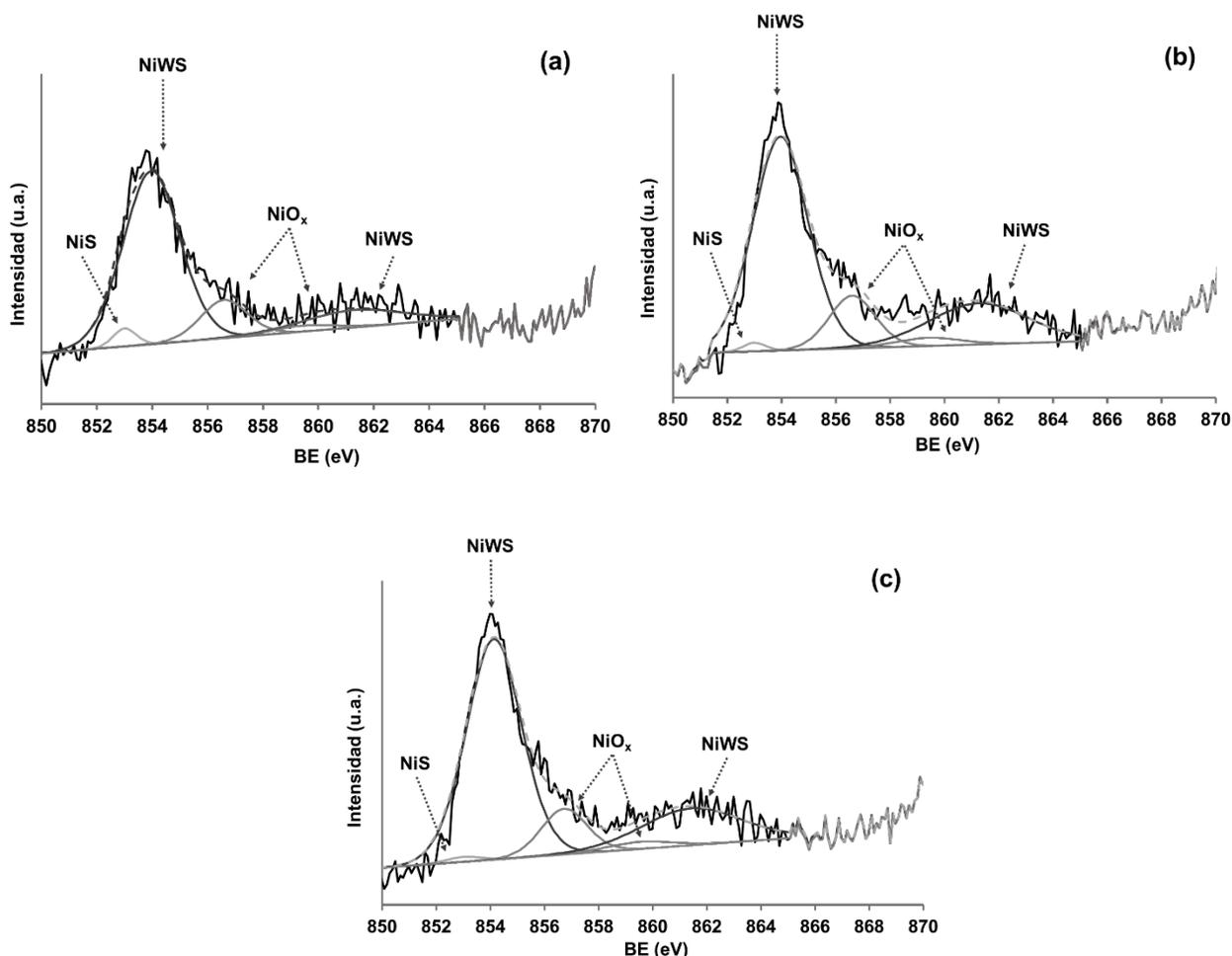


Figura 29. Espectros XPS en la región $Ni\ 2p$ de los catalizadores NiW sulfurados a $400^{\circ}C$. (a) NiW/TiO₂, (b) NiW/TZ(80/20) y (c) NiW/TZ(40/60).

En la **Tabla 9** se encuentran las relaciones atómicas entre Ni y W, así como la composición superficial de los catalizadores sulfurados. El 50% de las especies de tungsteno impregnadas en el catalizador NiW/TiO₂ están presentes como WS₂, el 24% como especies de oxi-sulfuros (WO_xS_y) y el 26% permaneció como WO₃.

Los catalizadores soportados en óxidos mixtos, NiW/TZ(40/60) y NiW/TZ(80/20), exhibieron porcentajes similares entre sí de las tres especies de tungsteno, W⁴⁺, W⁵⁺ y W⁶⁺. La contribución de las especies W⁴⁺, asociadas comúnmente con el grado de sulfuración de este tipo de materiales, fue 40% mayor en los catalizadores soportados en óxidos mixtos comparados con lo observado para el catalizador soportado en TiO₂.

Respecto a las especies de níquel, en los tres catalizadores analizados cerca del 80% del níquel se encontró en forma de NiWS, mientras el porcentaje de níquel en especies en estado sólido fue de 18%, 17% y 20% en los catalizadores NiW/TiO₂, NiW/TZ(40/60) y NiW/TZ(80/20), respectivamente.

Tabla 9. Análisis cuantitativo de los espectros XPS para los catalizadores NiW sulfurados en las regiones W 4f y Ni 2p.

	<i>Composición superficial (%)</i>					<i>Relación atómica</i>		
	WS ₂	WO _x S _y	WO ₃	NiS	NiWS	NiO	S/(Ni + W)	Ni/(Ni + W)
NiW/TiO ₂	50	24	26	3	79	18	0.56	0.34
NiW/TZ(80/20)	73	5	22	1	79	20	0.75	0.30
NiW/TZ(40/60)	72	8	20	1	82	17	0.64	0.28

5.8 Referencias

- [1] M. Laniecki, M. Ignacik, Water – gas shift reaction over sulfided molybdenum catalysts supported on TiO₂ – ZrO₂ mixed oxides Support characterization and catalytic activity, 116 (2006) 400–407. doi:10.1016/j.cattod.2006.05.080.
- [2] M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, Efecto de parámetros de síntesis, 46 (2002) 73–78.
- [3] M.C. Barrera, J. Escobar, J. a. de los Reyes, M. a. Cortés, M. Viniegra, a. Hernández, Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO₂-TiO₂ mixed oxides as HDS catalyst supports, Catal. Today. 116 (2006) 498–504. doi:10.1016/j.cattod.2006.06.030.
- [4] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy, Catal. Letters. 56 (1998) 29–33. doi:10.1023/A:1019076121915.
- [5] M.. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.. Hensen, V.H.. de Beer, A.. van der Kraan, R.. van Santen, J.A.. van Veen, The Effect of Support Interaction on the Sulfidability of Al₂O₃- and TiO₂-Supported CoW and NiW Hydrodesulfurization Catalysts, J. Catal. 198 (2001) 151–163. doi:10.1006/jcat.2000.3132.
- [6] J.N. Díaz de León, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/γ-Al₂O₃ catalysts, J. Mol. Catal. A Chem. 363–364 (2012) 311–321. doi:10.1016/j.molcata.2012.07.006.
- [7] V.A. Suárez-Toriello, C.E. Santolalla-Vargas, J.A. de los Reyes, A. Vázquez-Zavala, M. Vrinat, C. Geantet, Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts, J. Mol. Catal. A Chem. 404–405 (2015) 36–46. doi:10.1016/j.molcata.2015.04.005.
- [8] L.G. Woolfolk, C. Geantet, L. Massin, D. Laurenti, J.A. De los Reyes, Solvent effect over the promoter addition for a supported NiWS hydrotreating catalyst, Appl. Catal. B Environ. 201 (2017) 331–338. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.052.
- [9] B. Imelik, J.C. Vedrine, Catalyst Characterization, Springer US, Boston, MA, 1994. doi:10.1007/978-1-4757-9589-9.
- [10] A.E. Cruz-Perez, A. Guevara-Lara, J.P. Morales-Ceron, A. Alvarez-Hernandez, J.A. de los Reyes, L. Massin, C. Geantet, M. Vrinat, Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃–TiO₂ support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization, Catal. Today. 172 (2011) 203–208. doi:10.1016/J.CATTOD.2011.03.027.
- [11] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity, Appl. Catal. A Gen. 328 (2007) 99–108. doi:10.1016/j.apcata.2007.05.028.
- [12] B.S. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn, Temperature-programmed reduction of Ni₂O₃/Al₂O₃ Hydrodesulphurization catalysts, Appl. Catal. 46 (1989) 11–30. doi:10.1016/S0166-9834(00)81391-3.
- [13] Y.-K. Hong, D.-W. Lee, H.-J. Eom, K.-Y. Lee, The catalytic activity of Sulfided Ni/W/TiO₂ (anatase) for the hydrodeoxygenation of Guaiacol, J. Mol. Catal. A Chem. 392 (2014) 241–246. doi:10.1016/J.MOLCATA.2014.05.025.

- [14] D. VERMAIRE, The preparation of WO₃/TiO₂ and WO₃/Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction, *J. Catal.* 116 (1989) 309–317. doi:10.1016/0021-9517(89)90098-5.
- [15] R. Palcheva, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina, K. Jiratova, TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 309–316. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.001.
- [16] N.T.T. Tran, Y. Uemura, S. Chowdhury, A. Ramli, Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 512 (2016) 93–100. doi:10.1016/J.APCATA.2015.12.021.
- [17] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement, *Appl. Catal. A Gen.* 295 (2005) 150–156. doi:10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- [18] R. Barthos, F. Lonyi, J. Engelhardt, J. Valyon, A study of the acidic and catalytic properties of pure and sulfated zirconia-titania and zirconia-silica mixed oxides, *Top. Catal.* 10 (2000) 79–87.
- [19] Y.-M. Park, J.Y. Lee, S.-H. Chung, I.S. Park, S.-Y. Lee, D.-K. Kim, K.-Y. Lee, Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) S59–S61. doi:10.1016/J.BIORTECH.2009.04.025.
- [20] F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, A. Rueda, Hydrotreating catalysts on different supports and its acid-base properties, *Fuel*. 100 (2012) 163–172. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.026.
- [21] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties, *J. Mol. Catal. A Chem.* 220 (2004) 229–237. doi:10.1016/j.molcata.2004.06.003.
- [22] a. Gervasini, J. Fenyvesi, a. Auroux, Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition, *Catal. Lett.* 43 (1997) 219–228.
- [23] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, Kinetics and Selectivity of 2-Propanol Conversion on Oxidized Anatase TiO₂, *J. Catal.* 165 (1997) 57–72. doi:10.1006/JCAT.1997.1467.
- [24] D. Das, H.K. Mishra, A.K. Dalai, K.M. Parida, Isopropylation of benzene over sulfated ZrO₂-TiO₂ mixed-oxide catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 243 (2003) 271–284. doi:10.1016/S0926-860X(02)00550-1.
- [25] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, Morphology Study of MOS₂- and WS₂-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy, *J. Catal.* 147 (1994) 123–132. doi:10.1006/jcat.1994.1122.
- [26] J.N. Díaz de León, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/γ-Al₂O₃ catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363–364 (2012) 311–321. doi:10.1016/j.molcata.2012.07.006.

CAPÍTULO VI

*Análisis y discusión de
resultados*

6.1 Selectividad en la hidroxigenación de guayacol

Como se observó en capítulos previos, la selectividad de los materiales NiW en la reacción de HDO del guayacol, depende no solo del soporte usado sino también de la presencia de la fase sulfurada NiWS.

En el caso particular de los catalizadores NiW/TiO₂ y WS/TiO₂, la molécula de guayacol fue convertida primero a fenol a partir de la eliminación directa del grupo metoxi (-OCH₃). Posteriormente, el -OH del fenol se eliminó para formar benceno que a su vez, fue hidrogenado para producir ciclohexeno y ciclohexano. El esquema de reacción representativo se muestra en la **Figura 30**.

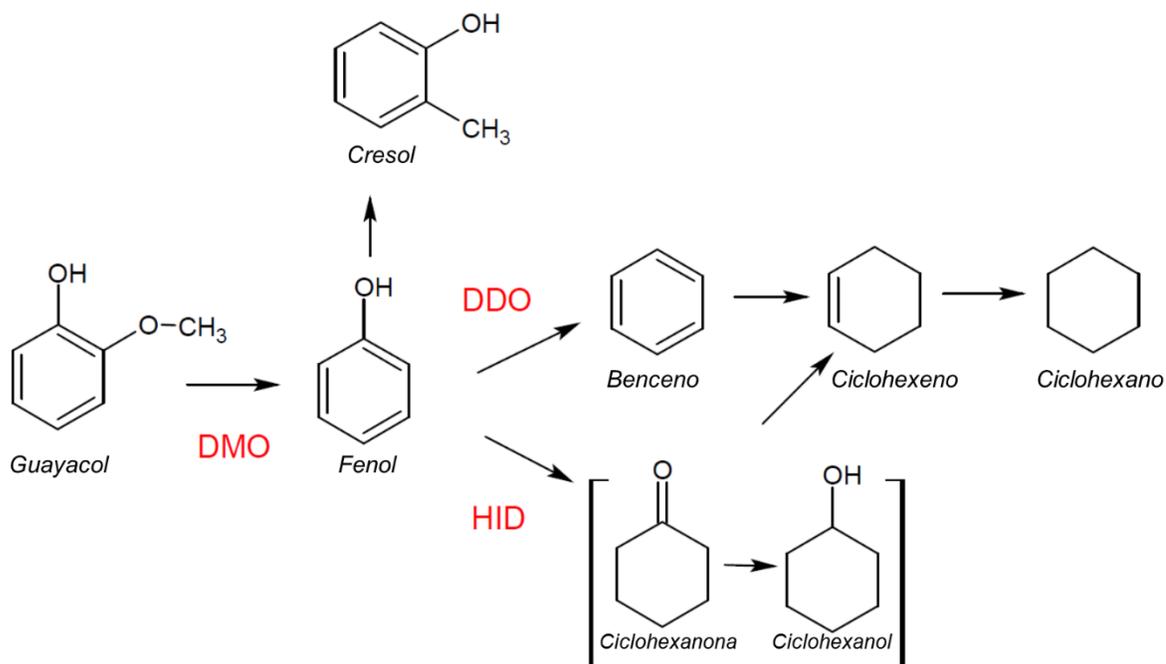


Figura 30. Esquema de reacción de la hidroxigenación de guayacol con catalizadores NiW/TiO₂ y WS/TiO₂.

Por otro lado, con los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂, el soportado en ZrO₂ y el resto de los materiales monometálicos, el guayacol siguió un esquema de reacción como el reportado en la **Figura 31**. Donde el metilo (-CH₃) es eliminado del grupo metoxi para producir catecol. En un paso subsecuente de deshidratación, el catecol es transformado a fenol, que por desoxigenación directa es convertido a benceno o vía una hidrogenación produce ciclohexanol. Finalmente, el benceno es hidrogenado para dar, en todos los casos, el producto principal de desoxigenación que fue el ciclohexano.

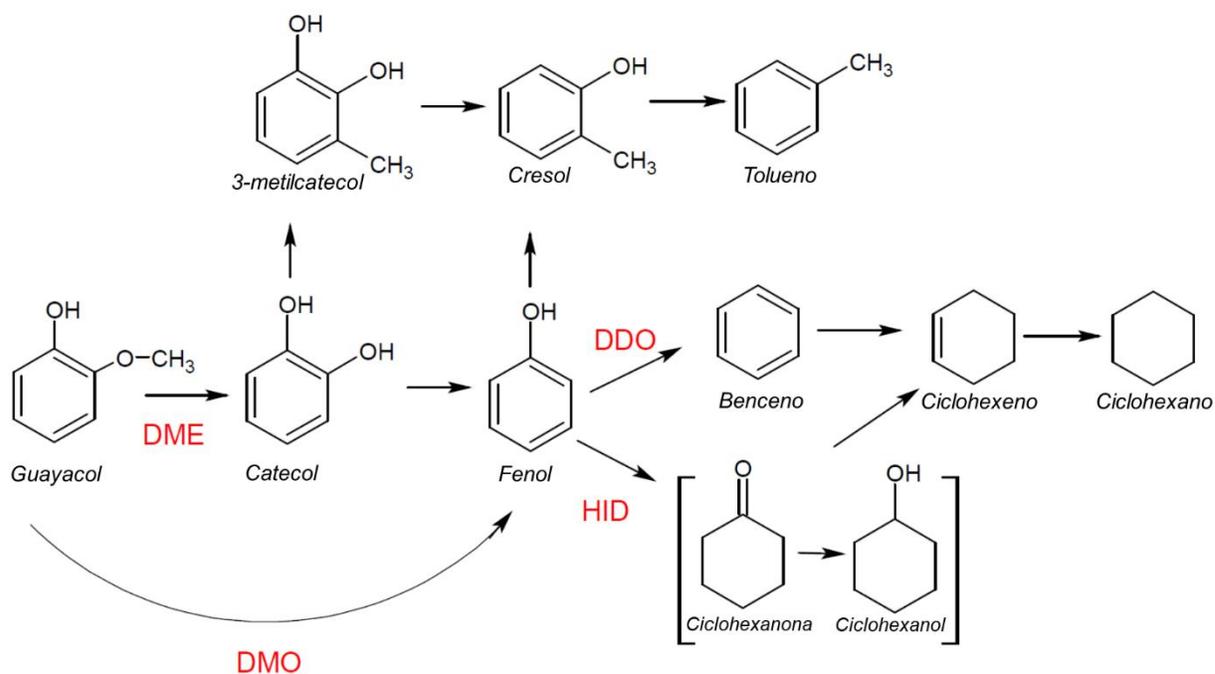


Figura 31. Esquema de reacción de la hidrodeseoxigenación de guayacol con catalizadores NiW/TiO₂-ZrO₂.

Aunque el catalizador no sulfurado NiWO_x/TiO₂ mostró actividad, solo se alcanzó una conversión de guayacol del 30%, dando como productos principalmente catecol, fenol y compuestos metilados, no alcanzando más que un 2% de selectividad hacia productos completamente desoxygenados.

En la **Figura 32** se presenta una relación entre los productos completamente desoxygenados y los catalizadores NiW. Como ya se mencionó, el ciclohexano fue el compuesto desoxygenado obtenido en mayor porcentaje con todos los catalizadores. También se observó la presencia de metilciclohexano, benceno, trazas de tolueno y ciclohexeno, todos ellos en cantidades por debajo del 5%.

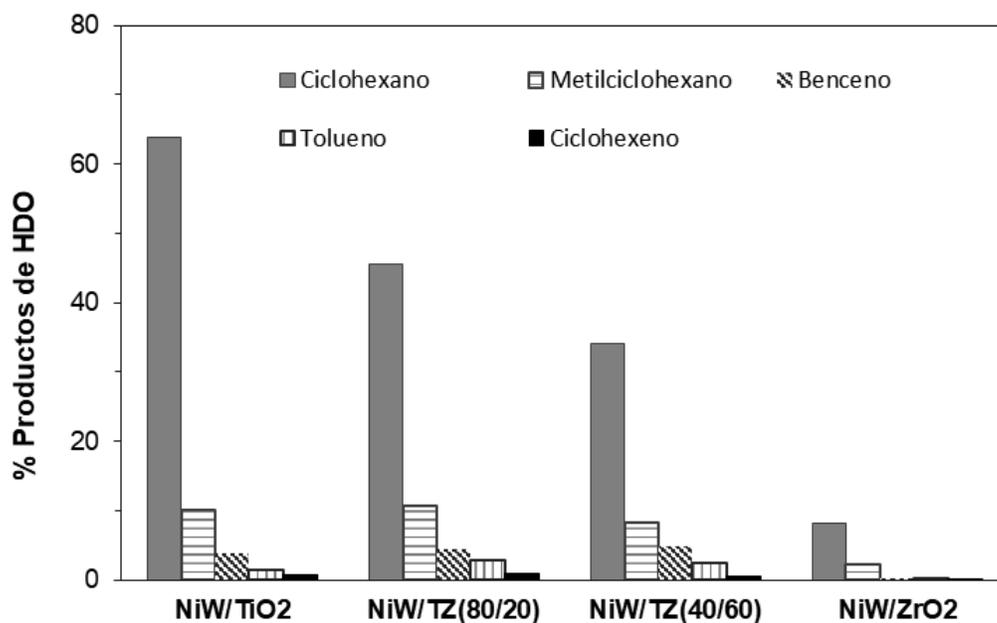


Figura 32. Porcentaje de productos completamente desoxigenados para los catalizadores NiW.

En este tipo de reacciones, específicamente para la reacción de HDO de guayacol, es importante favorecer la selectividad hacia a producción de fenol, ya que el catecol y los compuestos metilados, como los metil-catecoles, son precursores en la formación de coque, lo que puede provocar la desactivación del catalizador.

6.2 Interacción metal-soporte

De acuerdo con los resultados de espectroscopía UV-vis presentados en este trabajo, se encontró la presencia principalmente, de especies de níquel en simetría octaédrica en todos los catalizadores NiW analizados por esta técnica, lo cual fue confirmado con un análisis de reducción a temperatura programada (TPR).

Dichas especies de Ni están relacionadas con la formación de la especie óxido NiWO_4 que es un precursor de la fase NiWS [1]. Además, estas especies de Ni superficiales podrían favorecer la transmisión electrónica desde el Ni al W, lo que se ve reflejado en una mejor reducción de las especies de W [2]. En el caso de los catalizadores NiW/TZ(80/20) y NiW/TiO₂ las especies de Ni se redujeron a temperaturas más bajas, comparado con la reducción de las mismas especies en los catalizadores NiW/TZ(40/60), NiW/TZ(60/40) y NiW/ZrO₂.

Con base en esto, se puede inferir que la facilidad de reducción a bajas temperaturas de las especies de Ni y W puede estar relacionada con una interacción débil entre los metales y el soporte, como se ha reportado previamente [3–5]. Esto se ve reflejado en la actividad catalítica de los materiales.

6.3 Propiedades ácido-base y actividad catalítica

Se ha reportado que en las reacciones de hidrogenación, la acidez de los materiales catalíticos juega un rol importante [6,7]. En la **Figura 33** se muestra la preferencia hacia las rutas de producción de fenol/catecol y la relación con la fuerza ácida de los catalizadores. Como puede observarse, el catalizador NiW/TiO₂ tuvo la mayor concentración de sitios de acidez media y el mejor rendimiento hacia a producción de fenol.

De acuerdo a estudios realizados por otros autores [7–9], los sitios de acidez moderada pueden favorecer el rompimiento directo del enlace C-O de las moléculas tipo fenol, evitando la formación de catecol, compuestos metilados y compuestos pesados que pueden ser perjudiciales para el rendimiento catalítico.

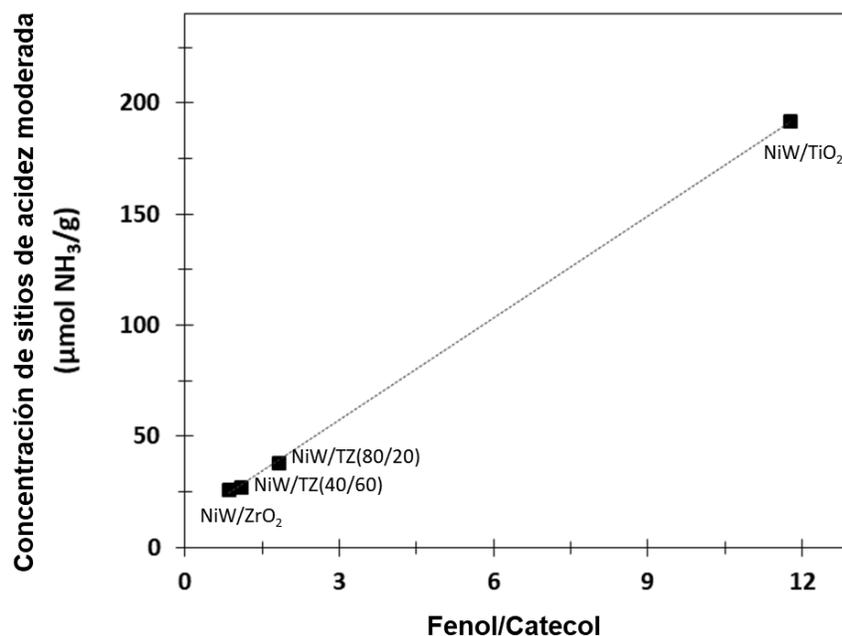


Figura 33. Esquema de reacción de la hidrodeshidrogenación de guayacol con catalizadores NiW/TiO₂-ZrO₂.

Según la literatura en las reacciones de HDO están involucrados 2 tipos de sitios activos: uno para la activación del hidrógeno y otro para la activación de oxi-grupos. Los sitios ácidos Brønsted en la superficie catalítica podrían ser los responsables del rompimiento del enlace C-O [10].

Del análisis realizado a los soportes ZrO₂, TiO₂ y TZ(80/20) por medio de la reacción de descomposición de 2-propanol, se encontró la presencia tanto de sitios ácidos Brønsted como de sitios básicos. Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura [11]. Además, con los tres catalizadores NiW analizados, el 2-propanol tuvo una conversión cercana al 99% hacia propeno por lo que se infiere que los sitios ácidos presentes los catalizadores NiW son, principalmente, del tipo Brønsted [12].

6.4 Formación de la fase activa NiWS

Los resultados del análisis de los catalizadores NiW sulfurados usando las técnicas “*Microscopía por transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM)*” y “*Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*”, confirmaron la presencia de especies WS_2 . Cabe señalar que contrario a lo que se esperaba, solo se observaron ligeras diferencias en la dispersión de los cristalitas de WS_2 y del grado de sulfuración entre los tres catalizadores analizados, a pesar de la diferencia de soportes.

En el presente trabajo la técnica de caracterización de superficies XPS, se usó solo con el fin de obtener información acerca del grado de sulfuración de los catalizadores frescos, es decir, antes de la reacción; por lo que la cantidad de azufre en los catalizadores gastados (después de la reacción) podría ser distinta. En el caso de los tres catalizadores analizados cerca del 80% del níquel se encontró como NiWS, mientras especies de níquel en estado óxido se encontraron en porcentajes del 18%, 17% y 20% en los catalizadores NiW/ TiO_2 , NiW/TZ(40/60) y NiW/TZ(80/20), respectivamente.

Aunque no se encontró una relación directa entre el grado de sulfuración de los catalizadores frescos y la actividad catalítica, la titania ha mostrado comportamientos interesantes en reacciones de hidrotratamiento, al no actuar solo como soporte de la fase activa sino un como promotor electrónico en la formación de la fase de sulfuro de W, como reportan Ramírez y col. [13]. De acuerdo con los autores, la atmosfera de reducción presente en el medio de reacción, permitiría que algunas especies Ti^{4+} presentes en el soporte sean reducidas a especies Ti^{3+} , lo que resultaría en un efecto promotor de la titania sobre el W para favorecer la formación de los sitios coordinadamente insaturados (CUS) o vacantes de azufre. Esto parece favorecer la activación del hidrógeno presente en la reacción permitiendo la hidrogenólisis del enlace C-O [14](**Figura 34**).

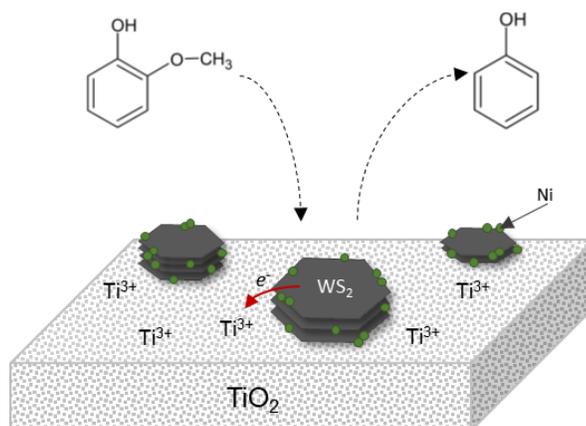


Figura 34. Influencia de las especies reducidas Ti^{3+} en la HDO de guayacol.

Lo anterior puede explicar por qué a pesar de que el catalizador NiW/TiO₂ no tiene el mayor grado de sulfuración, comparado con los otros dos catalizadores, fue el más activo. Sin embargo, cuando la titania forma parte de un óxido mixto, como en el caso de los soportes TiO₂-ZrO₂, los iones Ti no están aislados, sino que están rodeados de iones Zr y el efecto de promoción electrónica probablemente no es tan eficiente como en el caso de los materiales ricos en TiO₂.

6.5 Sitios activos para la HDO de guayacol

Como ya se ha mencionado con anterioridad, para que las reacciones de hidrodesoxigenación se lleven a cabo se necesitan tanto sitios ácidos como metálicos [15]. Específicamente, los sitios ácidos tipo Brønsted, pueden ser los responsables de promover las reacciones de deoxigenación/deshidratación y las vacantes, ya sea de oxígeno o azufre, podrían ser los sitios donde se lleva a cabo la desoxigenación directa [16]. Por consiguiente, las vacantes de MoS₂ o WS₂, dependiendo el caso, actúan como sitios para la adsorción del oxígeno presente en la molécula reaccionante, mientras los sitios ácidos Brønsted por su parte, ejercen el rol de donadores de protones una vez que la molécula esta adsorbida [17]. De esta manera, teniendo la molécula oxigenada adsorbida se lleva a cabo el rompimiento del enlace C-O dando como producto un compuesto desoxigenado.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, el catalizador NiW/TiO₂ parece ser un material prometedor para las reacciones de HDO de compuestos como el guayacol. Al parecer una combinación de sitios de acidez moderada, sitios ácidos tipo Brønsted y propiedades electrónicas inherentes a la TiO₂, son los responsables de la actividad catalítica para reacciones de HDO de guayacol.

6.6 Referencias

- [1] A.E. Cruz-Perez, A. Guevara-Lara, J.P. Morales-Ceron, A. Alvarez-Hernandez, J.A. de los Reyes, L. Massin, C. Geantet, M. Vrinat, Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃-TiO₂ support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization, *Catal. Today*. 172 (2011) 203–208. doi:10.1016/J.CATTOD.2011.03.027.
- [2] J. Chen, Y. Yang, H. Shi, M. Li, Y. Chu, Z. Pan, X. Yu, Regulating product distribution in deoxygenation of methyl laurate on silica-supported Ni–Mo phosphides: Effect of Ni/Mo ratio, *Fuel*. 129 (2014) 1–10. doi:10.1016/J.FUEL.2014.03.049.
- [3] Y.-K. Hong, D.-W. Lee, H.-J. Eom, K.-Y. Lee, The catalytic activity of Sulfided Ni/W/TiO₂ (anatase) for the hydrodeoxygenation of Guaiacol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 392 (2014) 241–246. doi:10.1016/J.MOLCATA.2014.05.025.
- [4] D. VERMAIRE, The preparation of WO₃/TiO₂ and WO₃/Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction, *J. Catal.* 116 (1989) 309–317. doi:10.1016/0021-9517(89)90098-5.
- [5] G. Murali Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts - A review, *Catal. Today*. 86 (2003) 45–60. doi:10.1016/S0920-5861(03)00403-6.
- [6] H. Shafaghat, P.S. Rezaei, W.M. Ashri Wan Daud, Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis bio-oil to high-value hydrocarbons, *RSC Adv.* 5 (2015) 103999–104042. doi:10.1039/C5RA22137D.
- [7] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *J. Catal.* 154 (1995) 288–298. doi:10.1006/jcat.1995.1170.
- [8] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 246–255. doi:10.1016/J.APCATB.2010.10.031.
- [9] J.A. Tavizón-Pozos, V.A. Suárez-Toriello, P. del Ángel, J.A. de los Reyes, Hydrodeoxygenation of Phenol Over Sulfided CoMo Catalysts Supported on a Mixed Al₂O₃-TiO₂ Oxide, *Int. J. Chem. React. Eng.* 14 (2016) 1211–1223. doi:10.1515/ijcre-2016-0038.
- [10] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, T. Hu, W. Liu, Amorphous Co–Mo–B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil, *Catal. Commun.* 12 (2011) 436–440. doi:10.1016/J.CATCOM.2010.11.001.
- [11] F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, A. Rueda, Hydrotreating catalysts on different supports and its acid-base properties, *Fuel*. 100 (2012) 163–172. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.026.
- [12] D. Das, H.K. Mishra, A.K. Dalai, K.M. Parida, Isopropylation of benzene over sulfated ZrO₂-TiO₂ mixed-oxide catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 243 (2003) 271–284. doi:10.1016/S0926-860X(02)00550-1.
- [13] J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, a. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: Analysis of past and new evidences, *Catal. Today*. 98 (2004) 19–30. doi:10.1016/j.cattod.2004.07.050.

- [14] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, The role of Titania Support in Mo-based HDS catalysts, *J. Catal.* 184 (1999) 59–67. doi:10.1006/jcat.1999.2451.
- [15] T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D.E. Block, B.C. Gates, Catalytic Reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen, *Catal. Letters.* 141 (2011) 779–783. doi:10.1007/s10562-011-0576-4.
- [16] J.A. Schaidle, J. Blackburn, C.A. Farberow, C. Nash, K.X. Steirer, J. Clark, D.J. Robichaud, D.A. Ruddy, Experimental and Computational Investigation of Acetic Acid Deoxygenation over Oxophilic Molybdenum Carbide: Surface Chemistry and Active Site Identity, *ACS Catal.* 6 (2016) 1181–1197. doi:10.1021/acscatal.5b01930.
- [17] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *Catal. Sustain. Energy, Versita.* 1 (2012) 28–52. doi:10.2478/cse-2012-0004.

CAPÍTULO VII

Conclusiones

7.1 Conclusiones

Con el fin de encontrar un sistema catalítico eficiente y selectivo para la Hidrodesoxigenación de compuestos tipo fenol presentes en el bio aceite de pirólisis, se estudiaron una serie de catalizadores NiW soportados en TiO_2 , ZrO_2 y óxidos mixtos de TiO_2 - ZrO_2 en la reacción de HDO de guayacol. Los soportes por si solos, fueron capaces de catalizar la reacción dando como productos fenol, catecol y una gran cantidad de compuestos metilados.

Además, se encontró una influencia importante del sistema monometálico NiWS en el rendimiento hacia productos completamente desoxigenados. Para este tipo de reacciones, es relevante el uso de catalizadores bifuncionales, ya que la combinación de la fuerza y el tipo de sitios ácidos (sitios ácidos Bronsted), y las vacantes de azufre en la superficie del catalizador son indispensables para promover la eliminación directa del grupo metoxi via la hidrogenólisis del enlace C-O.

De acuerdo con los resultados obtenidos, altos valores de acidez parecen favorecer la ruta DME obteniendo catecol como producto principal, mientras una fuerza ácida moderada probablemente es el sitio activo para la ruptura del enlace C-OCH₃. Por otro lado, la producción de compuestos completamente desoxigenados estuvo relacionada directamente con el porcentaje de TiO_2 en los catalizadores. En este sentido, el guayacol necesita ser transformado por la ruta DMO, con el fin de evitar la formación de catecol y promover la producción de fenol. El sistema NiWS/ TiO_2 parece ser una opción prometedora para catalizar la reacción de HDO, debido a la alta actividad catalítica y la selectividad observadas en este trabajo de investigación.