

**DESEMPEÑO DE CATALIZADORES  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
MODIFICADOS CON Na EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIOACEITES**

**LISETH JOHANA DUARTE CORREA**

**EDNA ROCÍO MÉNDEZ ORTIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

**DESEMPEÑO DE CATALIZADORES  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
MODIFICADOS CON Na EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIOACEITES**

**LISETH JOHANA DUARTE CORREA**

**EDNA ROCÍO MÉNDEZ ORTIZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:**

**Ingeniero Químico**

**Directora**

**Prof. SONIA A. GIRALDO DUARTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

*A mis padres, a quienes debo todo lo que soy. Gracias infinitas por sus enseñanzas, su amor y apoyo incondicional; por ayudarme a cumplir mis sueños y guiarme en el camino de la vida.*

*A mi hermano, por su compañía, sus consejos, su apoyo en todo momento y por animarme a ser cada día mejor.*

*A mis amigos de toda la vida, por las risas y los buenos momentos, por estar siempre aunque estemos lejos.*

*A mis amigos y compañeros de la universidad, por las experiencias compartidas, por su apoyo fundamental para alcanzar las metas por las que hemos luchado juntos y poco a poco vamos alcanzando.*

*A mis maestros, por sus enseñanzas, y a todas las personas con las que me he encontrado en este caminar, porque de cada uno he aprendido algo que me ha hecho crecer como persona.*

**Edna.**

*A Dios, por ser mi fortaleza y por guiar mi camino con  
sabiduría.*

*A mis queridos padres Lúgía y Díógenes, por ser el pilar  
fundamental en mi vida; con su ejemplo de perseverancia y  
sacrificio me han demostrado que todo es posible.  
¡Gracias por su apoyo incondicional!*

*A mi hermana Yudy por sus enseñanzas y consejos en los  
momentos más apropiados. A Jorge y Laura por su gran  
compañía y alegría.*

*“Detrás de cada logro hay un nuevo desafío”*

*A mis queridos familiares, amigos, compañeros, maestros y todos  
aquellos que han hecho parte de mi vida. Gracias por contribuir  
en mi formación personal y profesional.*

*Liseth.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Nuestros más sinceros agradecimientos a la profesora Sonia Giraldo Duarte, por permitirnos hacer parte del CICAT y participar en este proyecto; por compartir sus conocimientos; por sus valiosos consejos y colaboración brindada durante todo el proceso investigativo.

A la memoria del profesor Aristóbulo Centeno por sentar las bases de esta investigación y por el legado dejado en el CICAT.

A nuestro tutor, el estudiante de maestría Iván Mora por su invaluable orientación, su gran apoyo y paciencia.

A los estudiantes de posgrado Mauricio Morales y Edwing Velasco por sus aportes científicos y gran colaboración para el desarrollo de este trabajo y a todos los amigos y compañeros del CICAT por las valiosas experiencias compartidas, y porque gracias a ellos encontramos momentos de diversión y de risas que hicieron el trabajo más ameno.

A la Universidad Industrial de Santander especialmente a los profesores y personal de la escuela de Ingeniería Química por la formación brindada.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por el apoyo financiero en el marco del proyecto 5451.

A todas las personas que contribuyeron a que este trabajo pudiera realizarse.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
1.1 PREPARACION DE CATALIZADORES.....	23
1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	24
1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	24
1.2.2 Espectroscopía de absorción atómica.....	24
1.2.3 Distribución de afinidad de protones (PAD).....	25
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	26
1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS.....	26
1.4.1 Actividad del catalizador.....	26
1.4.2 Rendimiento.....	27
2 RESULTADOS.....	28
2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	28
2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	28
2.1.2 Espectroscopía de absorción atómica.....	28
2.1.3 Distribución de afinidad de protones (PAD).....	29
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	30

2.2.1	Actividad de los catalizadores .....	30
2.2.2	Rendimiento .....	32
3	DISCUSIÓN .....	34
3.1	Actividad catalítica de la alúmina y ruta de reacción .....	34
3.2	Influencia del promotor Co y Ni.....	35
3.3	Efecto del sodio en los catalizadores.....	36
4	CONCLUSIONES .....	40
	BIBLIOGRAFÍA.....	41
	ANEXOS.....	48

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 Modelos superficiales y configuración de sitios para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	25
Figura 2 Distribución de afinidad de protones en función del pH para el soporte y los catalizadores sin activar. ....	29
Figura 3 Rendimiento de productos a conversión de 13 % y 40 %.....	32
Figura 4 Esquema de reacción HDO de guayacol en catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ .....	34

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1 Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores. ....	28
Tabla 2 Actividad de los catalizadores en la HDO del guayacol .....	31

## ANEXOS

	pág.
Anexo A. Relación fenol/catecol para las conversiones seleccionadas. ....	48
Anexo B. Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> del catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Na(3).....	48
Anexo C. Valores de Absorción Atómica para los catalizadores .....	49
Anexo D. Actividad catalítica para los catalizadores evaluados. ....	49
Anexo E. Evolución de concentraciones de guayacol y productos en función del tiempo de reacción.....	50

TÍTULO: DESEMPEÑO DE CATALIZADORES CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFICADOS CON Na EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIOACEITES.\*

AUTORES: Liseth Johana Duarte Correa, Edna Rocío Méndez Ortiz.\*\*

PALABRAS CLAVES: bioaceites, hidrodeseoxigenación, guayacol, propiedades ácido-básicas.

## RESUMEN

Los bioaceites representan una fuente alternativa de energía compatible con la infraestructura actual. Sin embargo, el alto contenido en moléculas oxigenadas ocasiona inconvenientes para su uso como combustible. Una manera de remover los heteroátomos de oxígeno es mediante el hidrotreatmento catalítico, específicamente la hidrodeseoxigenación (HDO). En este trabajo se analiza el efecto de la variación de las propiedades ácido-básicas de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la adición de sodio al soporte, en reacciones de HDO de guayacol. Se busca transformar esta molécula modelo en moléculas desoxigenadas menos reactivas, como el fenol. Los catalizadores fueron preparados adicionando diferentes porcentajes de Na a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La caracterización de los catalizadores se realizó por medio de Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, Espectroscopía de Absorción Atómica y Distribución de Afinidad de Protones (PAD). Los catalizadores fueron evaluados usando una mezcla de guayacol, dodecano como estándar interno para cromatografía de gases, y xileno como solvente. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor *batch* a 250°C, 5,5 MPa y agitación de 750 rpm. La adición de Na en el soporte modifica las propiedades ácido-básicas de los sitios superficiales, lo que se evidencia en los resultados de PAD. Estos cambios tienen un efecto directo en la actividad y selectividad de los catalizadores en la HDO de guayacol. En general, al aumentar el contenido de Na, aumenta la selectividad hacia fenol, no obstante, la actividad catalítica disminuye.

---

\* Proyecto de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Sonia A. Giraldo.

TITLE: CATALYTIC PERFORMANCE OF CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFIED WITH Na IN THE HYDRODEOXYGENATION OF BIO-OILS.\*

AUTHORS: Liseth Johana Duarte Correa, Edna Rocío Méndez Ortiz\*\*

KEY WORDS: bio-oils, hydrodeoxygenation, guaiacol, acid-base properties.

## ABSTRACT

Bio-oils represent an alternative energy source compatible with the current infrastructure. However, its high quantity of oxygenated molecules causes inconvenients for its use as fuel. A way to remove oxygen heteroatoms is the catalytic hydrotreating, specifically hydrodeoxygenation (HDO). In this work, it was analyzed the effect of the variation of the acid-base properties of the catalysts CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by adding Na to the support, in an HDO reaction of guaiacol. The objective is to transform this molecule into a deoxygenated and less reactive molecule such as phenol. The catalysts were prepared adding different contents of Na in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The catalysts were characterized by adsorption-desorption of N<sub>2</sub>, Atomic Absorption Spectroscopy, and Proton Affinity Distribution (PAD). The catalysts were evaluated using a mixture of guaiacol, dodecane as internal standard for gas chromatography, and xylene as solvent. The tests were carried out in a batch reactor at 250°C, 5.5 MPa and stirring of 750 rpm. The addition of Na in the support modifies the acid-base properties of the surface, which can be observed in the PAD results. These changes have a direct effect in the activity and selectivity of the catalysts in the HDO of guaiacol. In general, increasing Na contents causes an increase in selectivity to phenol but catalytic activity decreases.

---

\*Work Degree.

\*\*Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Director Prof. Sonia A. Giraldo.

## INTRODUCCIÓN

La demanda de combustibles fósiles, que representan la principal fuente de energía, ha venido en aumento principalmente por el crecimiento del sector industrial y de transporte. La reducción de la disponibilidad de este recurso no renovable, y la generación de efectos nocivos al ambiente ha generado un nuevo rumbo en el orden energético mundial. El reto para muchos investigadores es encontrar nuevos recursos compatibles con la infraestructura actual y que sean realmente sostenibles. El uso de la biomasa resulta ser una opción prometedora para la producción de combustibles alternativos ya que además de ser un recurso renovable, posee un contenido muy bajo de azufre, nitrógeno y metales, responsables de los efectos contaminantes en los combustibles derivados del petróleo [1-3].

Una de las formas de aprovechar la biomasa con fines energéticos es mediante la pirólisis rápida [1-5], de la que se obtiene un líquido llamado bioaceite, cuyos componentes dependen de la fuente de la biomasa y su contenido de celulosa, hemicelulosa o lignina [6]. Delmon *et al.* [7-9] realizaron caracterizaciones de los bioaceites y lograron identificar más de 300 componentes entre los que se encuentran aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes aromáticos y éteres, lo que se confirma en estudios posteriores [10]. La presencia de estas moléculas limita el uso satisfactorio de los bioaceites, ya que proporciona un alto contenido de oxígeno en comparación con las cargas de petróleo, lo cual afecta entre otros, su poder calorífico, densidad, acidez y estabilidad [1, 3, 4].

Es evidente la necesidad de tratamientos que disminuyan el contenido de oxígeno en los bioaceites; una manera de lograrlo es mediante el hidrotreatmento (HDT), utilizado para la remoción de contaminantes que se encuentran en las corrientes derivadas del petróleo mientras se transforman los compuestos hidrocarbonados [11]. Este proceso generalmente utiliza catalizadores sulfurados en presencia de hidrógeno para remover heteroátomos de azufre, nitrógeno, metales y, en este caso, oxígeno, mediante la hidrosulfurización (HDS), hidrosnitrogenación (HDN), hidrosmetalización (HDM) e hidrosoxigenación (HDO) respectivamente [12-14]. Aunque esta última ha sido poco estudiada debido a la baja concentración de las moléculas oxigenadas en el petróleo, las condiciones del proceso son similares a las de la HDS y HDN y los catalizadores desarrollados originalmente para estos pueden ser extrapolados para la remoción del oxígeno de productos líquidos derivados de la biomasa teniendo en cuenta la gran diferencia en las cargas a tratar [15-19]. Una de las ventajas de la HDO es que las materias primas pueden ser procesadas en las refinerías usando los equipos existentes y de esta manera se minimizan los costos [4].

Entre los primeros autores que investigaron la transformación de los bioaceites mediante el HDT catalítico, figuran Elliot y Baker, quienes concluyeron que mediante el uso del catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en forma sulfurada se pueden obtener productos similares a los derivados del petróleo, mostrando una alta actividad y selectividad en comparación con el mismo catalizador en fase oxidada [20]. Además, encontraron que debido a la variedad en las reactividades de los distintos compuestos en el bioaceite, el proceso de HDO se debe realizar en dos etapas. La primera etapa de pretratamiento o estabilización, realizada a temperaturas entre 250-280°C [21], convierte los grupos oxigenados más reactivos como metoxifenoles y bifenoles, en fenoles; este puede ser el primer paso de un proceso de refinación completo para evitar que estas moléculas oxigenadas se polimericen a mayores temperaturas, mejorando considerablemente la calidad del

bioaceite durante su transporte y almacenamiento [7]. La segunda etapa es llevada a cabo a temperaturas mayores y busca transformar completamente los productos oxigenados restantes, como los fenoles y furanos, en hidrocarburos livianos y de mayor poder calorífico[16].

El guayacol (2-metoxifenol) y los guayacoles sustituidos hacen parte de las moléculas de interés para ser transformadas durante la etapa de estabilización. Estos compuestos son producidos en la degradación térmica de la fracción de lignina de la biomasa y se encuentran en los bioaceites en niveles aproximados a 0,18-0,51%(p/p) dependiendo de la fuente de materia prima y de las condiciones del proceso de pirolisis [10, 22]. Estas moléculas han sido ampliamente estudiadas debido a su baja estabilidad térmica por presentar dos grupos funcionales que contienen oxígeno, lo que provee la tendencia a la formación de compuestos de alto peso molecular y por ende a una baja estabilidad del bioaceite [16, 21].

Las investigaciones actuales se han centrado en la optimización de las dos etapas de mejoramiento, la reducción del consumo de H<sub>2</sub> y el desarrollo de nuevos catalizadores [23], donde la modificación de los usados tradicionalmente en HDT puede llegar a ser un aporte innovador. Encaminado a este último aspecto, se han evaluado diferentes soportes y fases activas, aunque, aún no se ha establecido entre los catalizadores que se han utilizado, cual presenta las mejores características evaluando conjuntamente su actividad, selectividad y costo. Sin embargo, se ha avanzado en la determinación de las propiedades catalíticas que dominan la reacción, como el tipo de fase activa y las características del soporte.

La alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) usada como soporte tiene notables ventajas sobre otros materiales, entre las que se destacan su excelente estabilidad térmica y alta área superficial. Los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son típicamente

utilizados en procesos de HDS debido a que la alúmina interactúa con los metales con la fortaleza apropiada para generar especies con la actividad de HDT óptima en estado sulfurado [24]. Se ha encontrado que estos catalizadores también son activos en reacciones de HDO [4, 16, 25-27], pero son desactivados rápidamente debido a las propiedades ácidas de la alúmina, que inducen a la aparición de productos pesados y éstos a su vez, contribuyen a la formación de coque. Esta tendencia se ve favorecida con moléculas que contienen dos átomos de oxígeno tales como el guayacol o el catecol, comparado con aquellas que contienen un solo sustituto oxigenado [21].

Diferentes estudios [21, 28] han señalado que las características ácido-básicas del soporte, juegan un papel fundamental en la actividad y selectividad de las reacciones de HDO, específicamente en la transformación de las moléculas tipo guayacol. Centeno *et al.* [29] muestran que la alúmina sola usada como catalizador, presenta actividad para la conversión de guayacol, además, encontraron un contenido similar de coque con catalizadores CoMo soportados en alúmina y con alúmina pura, lo que sugiere que la deposición de coque durante la HDO del guayacol se debe a las propiedades ácidas de la alúmina. Al comparar con catalizadores CoMo en un soporte neutro como carbón activado, Laurent *et al.* [21] encontraron que su uso limita la formación de productos de condensación y facilitan la eliminación del oxígeno de las moléculas que involucran la formación de coque, lo que confirma la relación entre los sitios ácidos de la alúmina y la tendencia a la formación de productos pesados. Al usar carbón activado como soporte la producción de fenol fue mayor respecto al catecol, aunque la actividad fue cinco veces menor al compararlo con catalizadores soportados en alúmina.

Sepúlveda, *et al.* [30] afirman que los sitios con acidez fuerte en el soporte favorecen la formación de catecol y los sitios con acidez débil favorecen la formación de fenol. Por su parte, Bui *et al.* [28] utilizaron soportes con diferentes

propiedades ácido-básicas, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , pero con la zirconia se obtuvo alta actividad catalítica y selectividad hacia compuestos HDO, que puede ser atribuida a la naturaleza de los grupos hidroxilos superficiales. Estos resultados orientan el interés hacia la búsqueda de un balance de las propiedades ácido-básicas del soporte de los catalizadores, ya que, como se ha confirmado, los sitios ácidos están involucrados en la conversión del guayacol pero la acidez desfavorece la selectividad hacia la formación de fenol.

Después de analizar varios soportes, la alúmina sigue siendo atractiva por sus características, si se tiene en cuenta que es posible realizar algunas modificaciones que permitan disminuir su acidez. En este sentido diversos autores [31-33] señalan que la variación de la acidez de la alúmina puede llevarse a cabo mediante la adición de metales alcalinos directamente a la alúmina durante la preparación de los catalizadores, siendo el sodio uno de los metales más empleados debido a su alta capacidad de envenenamiento sobre los sitios ácidos fuertes de la alúmina; García Cortés *et al.* [34] usando termodesorción de amoníaco reportan que los sitios ácidos fuertes de la alúmina son envenenados por la adición de pequeñas cantidades de iones de metales alcalinos, donde una mayor cantidad de esos iones bloquea los centros con menor fortaleza ácida.

Pérez *et al.* [33] modificaron los catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con Na, encontrando que en general, al aumentar el contenido de Na, la población de los sitios intermedios y fuertes disminuye mientras la población de sitios ácidos débiles incrementa. En vista de esto, es notable el rol del sodio en la disminución de las propiedades ácidas de la alúmina, siendo un factor importante, la determinación de la cantidad de metal alcalino a impregnar, de forma que se bloqueen los sitios de mayor fortaleza ácida y se mantenga la acidez débil y de esta manera se obtengan catalizadores para la HDO de moléculas oxigenadas tipo guayacol.

Con base en todas estas consideraciones, en este trabajo se modificaron las propiedades ácido-básicas de catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la variación de la cantidad de sodio impregnado al soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los catalizadores obtenidos se evaluaron en reacciones de HDO de bioaceites para la etapa de estabilización, tomando el guayacol como molécula modelo representativa y se analizó la actividad catalítica en esta reacción y la selectividad hacia compuestos con un sustituto oxigenado como el fenol o desoxigenados completamente.

## 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizaron reacciones preliminares para determinar las condiciones de operación en las cuales no se presentaran limitaciones difusionales externas ni internas, específicamente la velocidad de agitación y el tamaño de partícula del catalizador.

### 1.1 PREPARACION DE CATALIZADORES

Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación húmeda incipiente sucesiva. El soporte utilizado fue  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial de *Procatalyse* (0,3-0,6 mm) que se secó en flujo de aire (100 mL/min) a 120°C por 2h y se calcinó a 500°C durante 4h. La modificación del soporte con sodio se llevó a cabo con una solución acuosa de NaNO<sub>3</sub> (Merck, 99%) para obtener soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na con contenidos nominales de 1, 2 y 3% en peso de Na. Posteriormente estos se secaron a 120°C por 12h y se calcinaron a 500°C por 4h bajo flujo de aire (100 mL/min). Sobre estos soportes se impregnaron el Mo (10% de MoO<sub>3</sub>) y el Co o Ni (3% de CoO o NiO) usando como sales precursoras heptamolibdato de amonio (Merck, 99%) y nitrato de cobalto o de níquel (Sigma, 99,5%) respectivamente. Después de cada impregnación los sólidos se sometieron al mismo tratamiento térmico utilizado durante la modificación de la alúmina con sodio.

Los catalizadores preparados se nombraron como CoMo/A-Na(x) y NiMo/A-Na(x) donde A representa el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y x representa el porcentaje en peso nominal de Na. Para efectos de comparación se prepararon y evaluaron catalizadores convencionales CoMo/A y NiMo/A. Los catalizadores preparados fueron: CoMo/A, CoMo/A-Na(1), CoMo/A-Na(2), CoMo/A-Na(3), NiMo/A, NiMo/A-Na(3).

## **1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

### **1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno**

Las propiedades texturales: área superficial específica BET, diámetro promedio de poro y volumen total de poro de los catalizadores preparados se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción utilizando como adsorbato nitrógeno (grado 4,6) en un equipo NOVA 1200 de Quantachrome. Previamente, la muestra (0,3 g), se sometió a desgasificación en vacío durante 12h a 75°C. La superficie específica se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET); el volumen y la distribución del tamaño de poro se calcularon con base en el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), por medio de los programas incorporados en el equipo.

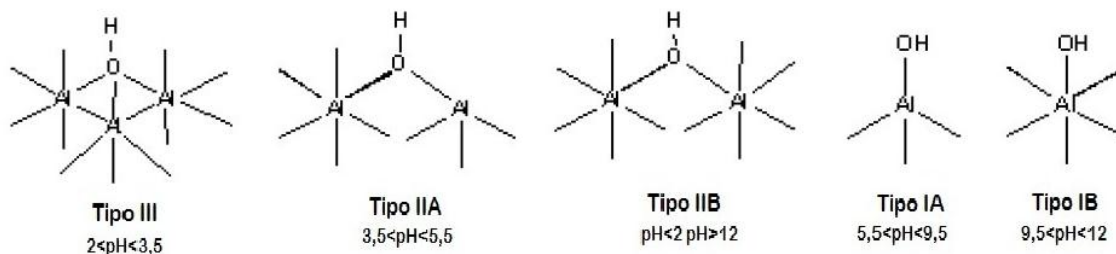
### **1.2.2 Espectroscopía de absorción atómica**

El contenido de Na impregnado en el catalizador se verificó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific modelo 210 VGP. Como tratamiento previo al análisis el catalizador se sometió a un proceso de digestión a temperatura aproximada de 250°C con 40mL de solución de HCl al 75 % (v/v) (Merck, 37%) y HNO<sub>3</sub> al 25 % (v/v) (Merck, 67%). Además, para determinar la cantidad de Na en el catalizador después de la reacción (usado) y analizar su estabilidad, se realizó la prueba de absorción atómica luego de someter el material a una extracción Soxhlet durante 12h con etanol como solvente, y un secado en estufa de 12h a 80°C.

### 1.2.3 Distribución de afinidad de protones (PAD)

Las características ácido-básicas de la alúmina y los catalizadores antes de ser activados, se evaluaron por medio de titulaciones potenciométricas llevadas a cabo en un titulador TitroLine *alpha* (SCHOTT,  $\pm 0,001$  unidades de pH). El catalizador (0,5 g Dp <0,74 mm) se suspendió en 50 mL de una solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  0,1M con agitación magnética constante para estabilizar el pH. La suspensión se tituló mediante la adición de 0,05 mL de  $\text{HNO}_3$  0,1N cada 90s hasta llegar a un pH final de 3. Se repitió el procedimiento manteniendo las condiciones anteriores pero utilizando  $\text{NaOH}$  0,1N como titulante para llegar a un pH final de 11. Los datos de pH y volumen acumulados de titulante se utilizaron para determinar el consumo de protones, siguiendo el procedimiento descrito por Contescu *et al.* [35] y en trabajos previos realizado en el CICAT [36, 37]. Los tipos de sitios presentes en la alúmina, pueden identificarse según el modelo propuesto por Knözinger y Ratnasamy [38] dependiendo de la configuración de los grupos OH en la superficie que se muestran en la Figura 1.

**Figura 1** Modelos superficiales y configuración de sitios para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [38]



En esta configuración se mencionan cinco sitios de unión de protones, cada uno de los cuales se titulan a diferentes intervalos de pH. Los sitios ácidos más fuertes (Tipo III) presentan coordinación triple respecto al grupo OH y octaédrica respecto a los Al. Los sitios con fuerza ácida intermedia (IIA y IIB) y los sitios de carácter más básico (IA y IB) son divididos de acuerdo al tipo de iones  $\text{Al}^{3+}$  circundantes (octaédricos o tetraédricos).

### 1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

El comportamiento de los catalizadores se evaluó en un reactor *batch* de acero inoxidable, de 570 mL. La mezcla líquida ocupó un volumen de 250 mL y fue preparada usando 3,7 %(p/p) de guayacol (Sigma, 98%), xileno (Baker, 99,9%) como solvente y 2 %(p/p) de dodecano (Sigma, 99%) como estándar interno para cromatografía. Antes de la reacción, el catalizador (1,7 g) se activó *ex-situ* con flujo de 100 mL/min de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15/85 %v/v), a una temperatura de 400°C que se mantuvo durante 4h. El reactor fue sellado herméticamente después de la adición del catalizador presulfurado a la mezcla líquida. Se aumentó temperatura a presión atmosférica y agitación de 750 rpm. Una vez se llegó a 250 °C, se adicionó H<sub>2</sub> para llegar a una presión de 5,5 MPa. En estas condiciones de presión y temperatura se tomó la primera muestra líquida correspondiente al tiempo cero de la reacción. Las siguientes muestras líquidas fueron tomadas cada 10 min durante la primera hora, 20 min durante la segunda y 30 min durante la tercera y cuarta hora. Se midió el volumen de muestra y purgas en cada tiempo. Los productos líquidos de las reacciones fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5 μm). Los productos se identificaron mediante comparación de los tiempos de retención de algunos de los productos y reactivos y por GC-MS.

### 1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

#### 1.4.1 Actividad del catalizador

En estudios previos [21, 25] se encontró que los datos iniciales de conversión de guayacol se ajustaron a una cinética de primer orden y por tanto en este caso, las velocidades de reacción iniciales fueron calculadas a partir de los datos iniciales de conversión de guayacol correspondientes al t=0min hasta el t=40min; se usó la

ecuación de pseudo primer orden(1), para calcular la constante cinética  $k_{GUA}$  [mL/(g\*min)], introduciendo la corrección por volumen debido a purgas y muestras de acuerdo a la ecuación (2) usada por Gevert *et al.* [39].

$$-\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = k_{GUA} W f(t/V) \quad (1)$$

$$f(t/V) = \sum_{i=1}^n \frac{t_i - t_{i-1}}{V_{i-1}} \quad (2)$$

Donde:  $C_i$ ,  $C_0$  [g/mL] es la concentración de guayacol en cada tiempo  $t$  en la que se toman las muestras  $i$  y en  $t=0$  min de la reacción;  $W$  [g], el peso de catalizador;  $t_i$ ,  $t_{i-1}$  [min] es el tiempo hasta la toma de dos muestras consecutivas ( $i$  e  $i - 1$ );  $V_{i-1}$  [mL] el volumen de solución restante después de tomarla muestra  $i - 1$ .

#### 1.4.2 Rendimiento

Se calcula el rendimiento hacia un producto (fenol, catecol, o-cresol, tolueno y ciclohexano) mediante la ecuación (3):

$$Rendimiento = \frac{mol_{prod}}{mol_{gua_0}} \quad (3)$$

Donde  $mol_{prod}$ : moles de producto (fenol, catecol, o-cresol, tolueno y ciclohexano según el caso) y  $mol_{gua_0}$ : moles iniciales de guayacol. Además, se calcula la relación fenol/catecol definida según la ecuación (4) (Anexo A):

$$fenol/catecol = \frac{mol_{fenol} + mol_{tolueno} + mol_{ciclohexano}}{mol_{catecol}} \quad (4)$$

## 2 RESULTADOS

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### 2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales del soporte y los catalizadores utilizados. Se evidencia una disminución del área superficial al adicionar la fase metálica a la alúmina y de forma general se aprecia que el área superficial disminuye al adicionar el metal alcalino, en concordancia con lo reportado en la literatura [40, 41]. Todos los catalizadores estudiados presentaron isotermas de adsorción (Anexo B) y distribución de poros similares. Estas isotermas son de Tipo IV y presentan un fenómeno de histéresis tipo A, lo que indica la presencia de poros cilíndricos abiertos a ambos lados. Por otra parte, la presencia de histéresis y la distribución de tamaño de poros calculada por el método BJH indican que los catalizadores son mesoporosos ( $25 < dp < 500 \text{Å}$ ).

**Tabla 1** Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores.

Catalizador	Área superficial específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro promedio de poro ( $\text{Å}$ )	Volumen total de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
A	238	112	0,67
CoMo/A	194	109	0,52
CoMo/A-Na(1)	168	114	0,47
CoMo/A-Na(2)	164	113	0,45
CoMo/A-Na(3)	160	106	0,45
NiMo/A	171	112	0,48
NiMo/A-Na(3)	160	120	0,48

A:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Entre paréntesis: % nominal de Na

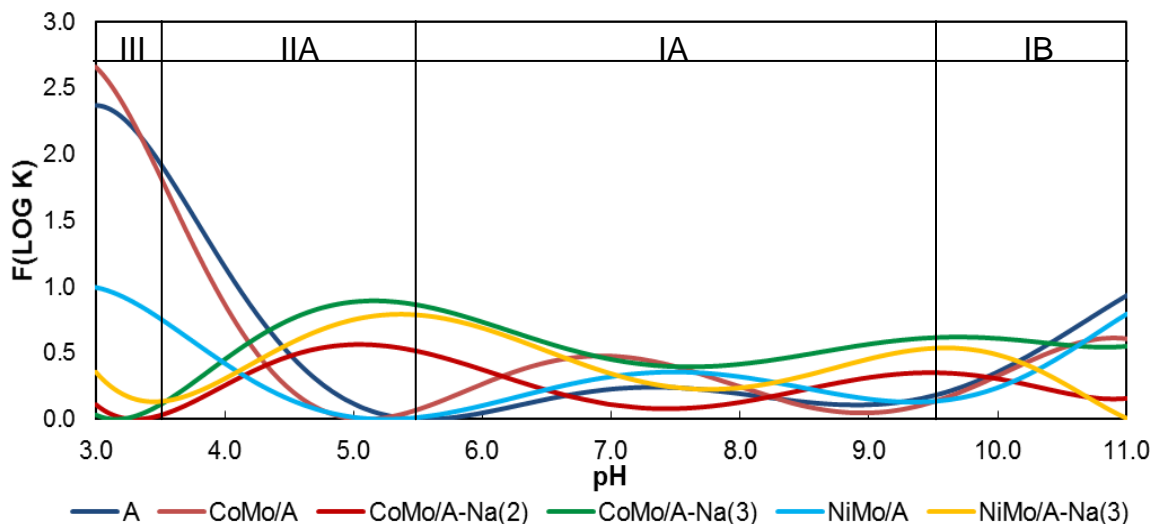
### 2.1.2 Espectroscopía de absorción atómica

Con los resultados del análisis de absorción atómica realizada a los catalizadores CoMo/A-Na(1), CoMo/A-Na(3), NiMo/A-Na(3), se evidencia (Anexo C) que la cantidad de Na retenido por los catalizadores en su estado fresco es cercano al valor nominal, lo que indica que el soporte retuvo el metal.

### 2.1.3 Distribución de afinidad de protones (PAD)

En la Figura 2 se presentan las curvas de afinidad protónica en función del pH. La alúmina presentó tres picos bien definidos en pHs de 3, 7 y 11. Esta curva es similar para los catalizadores CoMo/A y NiMo/A pero para esta última hubo una disminución en los picos a pH 3 y 11.

**Figura 2** Distribución de afinidad de protones en función del pH para el soporte y los catalizadores sin activar.



A:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre paréntesis: % nominal de Na

Los catalizadores CoMo/A-Na(2), CoMo/A-Na(3) y NiMo/A-Na(3) poseen diferencias significativas con respecto a la alúmina: se eliminaron los picos correspondientes a pH 3 y 7 y apareció un nuevo pico en el pH 5 y 9,5.

## **2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA**

La conversión de guayacol en la prueba realizada a  $T=250^{\circ}\text{C}$ ,  $P=5,5\text{MPa}$  y en ausencia de catalizador fue 1% y no se encontraron productos de reacción. Esto indica que la temperatura por sí sola no logra transformar el guayacol y es necesaria la presencia de un catalizador para llevar a cabo la reacción a estas condiciones.

La repetición de un experimento, usando un catalizador elegido al azar, reportó una constante cinética del mismo orden de magnitud y se mostró una variación de  $\pm 7$  unidades en el porcentaje de conversión y  $\pm 0,3$  unidades para los valores de selectividad, lo que indica una buena reproducibilidad de los datos experimentales. Por otra parte, el balance de masa de carbono cerró en  $\pm 76\%$  para la alúmina y  $\pm 85\%$  para los catalizadores CoMo/A, NiMo/A y CoMo/A-Na(1), lo que indica la posible formación de coque sobre los catalizadores que no fue cuantificada. Para los catalizadores modificados con 2 y 3 % de Na el balance cerró en 95 % lo que indica que no hubo formación de coque en el catalizador.

### **2.2.1 Actividad de los catalizadores**

La Tabla 2 muestra los valores de la constante cinética inicial para la alúmina y los catalizadores evaluados, cuyo cálculo se realizó mediante regresión lineal de los datos iniciales ( $t=0\text{min}$  a  $t=40\text{min}$ ) de conversión de guayacol en función del tiempo (Anexo D) correspondientes a una cinética de pseudo primer orden.

**Tabla 2** Actividad de los catalizadores en la HDO del guayacol.

Actividad	A	CoMo/A	CoMo/A-Na(1)	CoMo/A-Na(2)	CoMo/A-Na(3)	NiMo/A	NiMo/A-Na(3)
Constante cinética inicial $k_{GUA}$ [mL/g*min]	0,5	0,67	0,65	0,32	0,28	0,84	0,05

A:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre paréntesis: % nominal de Na.

La alúmina presenta actividad apreciable en la conversión de guayacol y se resalta el efecto de las fases sulfuradas en la actividad de los catalizadores CoMo/A y NiMo/A. El catalizador más activo es NiMo/A, seguido de CoMo/A; por su parte la adición de sodio al soporte de los catalizadores, conlleva a una disminución en la actividad.

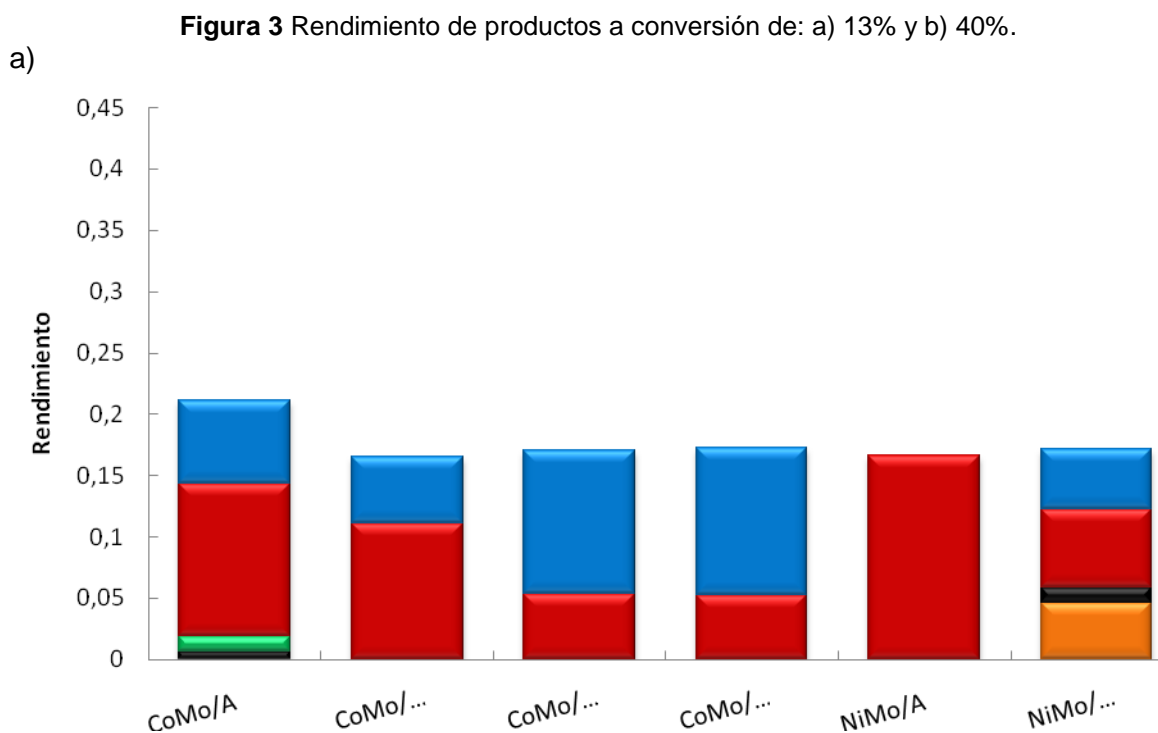
Los datos de evolución de la reacción (Anexo E) muestran que con los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-Na(1) el primer producto es el catecol y posteriormente hay formación de fenol; a medida que aumenta el fenol producido ocurre una disminución en la concentración de catecol, pero esta tendencia es mayor para el catalizador sin sodio. Con el uso de estos dos catalizadores se detectan o-cresol y compuestos metilados; con el catalizador CoMo/A se presentan además ciclohexano y tolueno. El catalizador NiMo/A conduce a la formación de catecol desde el inicio de la reacción; con posterior formación de fenol, ciclohexano, tolueno y productos metilados evidenciados en los análisis cromatográficos.

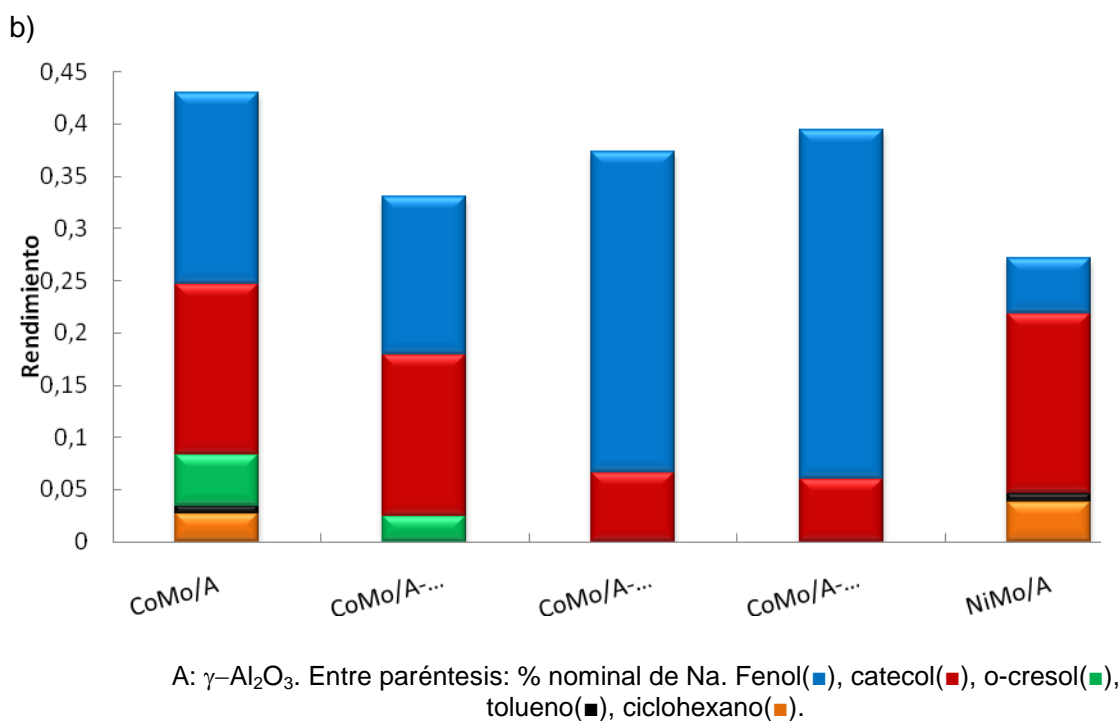
Al usar los catalizadores CoMo/A cuyo soporte ha sido dopado con 2 y 3% de Na respectivamente, el primer producto de reacción es el fenol, seguido del catecol al cabo de 20 min de reacción; este último no presenta una variación considerable en su concentración durante el transcurso de la reacción, mientras que la cantidad de

fenol aumenta. Para los dos casos, no se observaron compuestos metilados en los cromatogramas. Con NiMo/A-Na(3) se obtienen como productos catecol, fenol, tolueno y ciclohexano con concentraciones aproximadamente constantes durante el transcurso de la reacción, y no se evidencian compuestos metilados.

### 2.2.2 Rendimiento

La Figura 3 muestra el rendimiento de productos con cada uno de los catalizadores a conversión de 13 y 40 %.





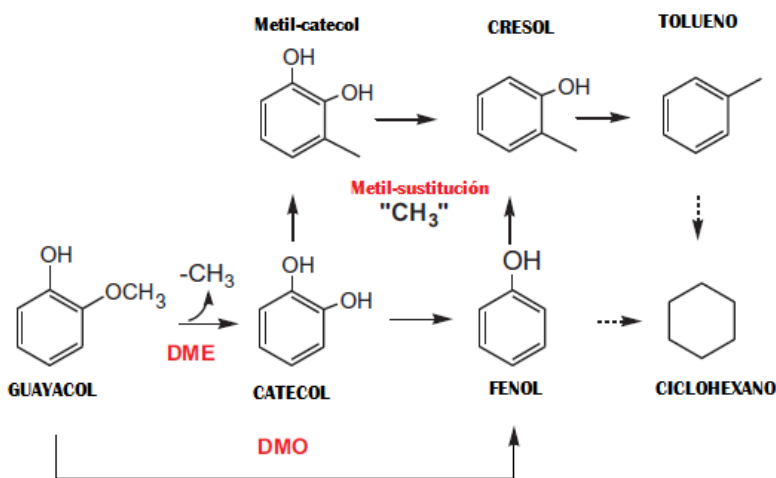
De forma general, con los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-Na(1) se observa que el rendimiento fue mayor hacia catecol, seguido por fenol y o-cresol; con CoMo/A el rendimiento hacia tolueno fue bajo para ambos valores de conversión comparado con los demás productos, y hacia ciclohexano fue similar al de o-cresol para una conversión de 40%. Por otro lado, con los catalizadores CoMo/A-Na(2) y CoMo/A-Na(3) el mayor rendimiento del guayacol fue hacia fenol, cuya diferencia se hace más evidente al aumentar la conversión. Con NiMo/A a valores de conversión de 13%, solo se presenta catecol y a conversión de 40% aparece también fenol, pero el catecol está en mayor cantidad. Con el catalizador NiMo/A-Na(3) solo es posible analizar los resultados a una conversión de 13%, en la que se encuentra un mayor rendimiento hacia catecol, seguido de fenol, ciclohexano y tolueno.

### 3 DISCUSIÓN

#### 3.1 Actividad catalítica de la alúmina y ruta de reacción

Con base en los resultados reportados en la Tabla 2 se encuentra que a pesar de que la alúmina presenta una actividad intermedia (0,5 mL/g\*min) comparada con los demás catalizadores evaluados en la HDO de guayacol, no es selectiva hacia la formación de fenol, detectándose solamente catecol y compuestos metilados lo que coincide con lo reportado por varios autores [25, 27-29]. Los compuestos metilados son indeseados ya que son altamente refractarios hacia la HDO; la presencia de estas moléculas es atribuida a la acidez del soporte [28] evidenciada en los resultados de PAD (Figura 2) donde se muestra la alta densidad de sitios ácidos fuertes.

**Figura 4** Esquema de reacción HDO de guayacol en catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fuente: Autores, basado en [27].

Se han propuesto dos posibles rutas de reacción del guayacol: desmetilación (DME) y desmetoxilación (DMO) (Figura 4); en la primera se rompe el enlace O-metilo del guayacol, dando como producto catecol y como subproducto metano o  $\text{CH}_3^+$  que actúa como un agente alquilante para la metilación; a partir del catecol puede darse la formación de fenol mediante la eliminación de uno de los grupos hidroxilo. En la segunda ruta (DMO) se elimina el radical metoxilo, obteniéndose fenol y metanol directamente del guayacol [25, 27, 42, 43]. Los productos metilados y pesados (precursores del coque) pueden formarse del catecol o del fenol. Con la desoxigenación total o parcial de los productos metilados puede formarse tolueno, metilfenoles, ciclohexano entre otros.

Con estas consideraciones, al usar los catalizadores CoMo/A, NiMo/A y CoMo/A-Na(1) la conversión del guayacol comienza con la ruptura del enlace O-metilo por hidrogenólisis (ruta DME) para formar catecol, lo que se atribuye a los sitios ácidos Lewis de la alúmina [43];seguidamente, con la eliminación de uno de los grupos hidroxilo, el catecol es transformado a fenol. Con CoMo/A y CoMo/A-Na(1) el producto subsecuente es el o-cresol y con CoMo/A y NiMo/A se forman también tolueno y ciclohexano en bajas cantidades. Según Bredenberg *et al.* [44] el proceso de hidrogenólisis del enlace O-metilo se puede llevar a cabo tanto en la superficie del soporte, como en los sulfuros metálicos mediante diferentes mecanismos que sugieren que el catecol es el primer producto de reacción, lo que puede justificar su presencia en la reacción con alúmina sola y con catalizadores CoMo/A y NiMo/A.

### **3.2 Influencia del promotor Co y Ni**

Con la adición de metales que conforman la fase activa de los catalizadores CoMo/A y NiMo/A se produjo un aumento en la actividad [45] y un notable cambio

en la selectividad al compararlos con la alúmina. La fase activa favorece la producción de fenol y compuestos hidroxigenados, lo que sugiere que los sitios activos para la formación de catecol están en el soporte y los sitios activos para la formación de fenol se encuentran en las fases sulfuradas.

El catalizador NiMo/A es más activo que CoMo/A, que coincide con lo encontrado por otros autores [25]; con estos dos catalizadores, la ruta de conversión de guayacol se da vía DME, sin embargo, la relación fenol/catecol es mayor para el catalizador CoMo/A indicando que tiene más funciones hidroxigenantes. Se presume que este comportamiento se debe al efecto del Ni, que como se ha mostrado, es más activo hacia las reacciones de hidrogenación que hacia la hidrogenólisis [26, 45].

### **3.3 Efecto del sodio en los catalizadores**

Al adicionar el sodio se produce una disminución en la actividad inicial de HDO de guayacol comparado con los catalizadores CoMo/A y NiMo/A (Tabla 2), y se hace más notable al aumentar el porcentaje de sodio en el soporte. La pérdida de actividad catalítica puede ser causada por una disminución en el número de sitios activos catalíticos así como a una modificación o debilitamiento de estos sitios [47], en este caso ocasionada por el sodio.

La adición de sodio al soporte de los catalizadores CoMo/A y NiMo/A puede producir un cambio en la dispersión de la fase metálica así como lo reportan Pérez *et al.* [33]. El Na bloquea los sitios ácidos de la alúmina, localizándose en la configuración OH tipo IA, en la cual tienden a posicionarse estos cationes de acuerdo al modelo superficial de Knözinger y Ratnasamy (Figura 1) [38]. Al ocupar

el metal alcalino las posiciones tetraedrales disponibles en la superficie de la alúmina, se favorece la adsorción selectiva del Mo en los sitios octaedrales, los cuales tienen una menor interacción con la alúmina, provocando una disminución de la interacción existente entre el molibdeno y el soporte [48, 49]. Esta disminución puede estar relacionada con el aumento en la formación de fenol ya que hay un cambio en la disponibilidad de los sitios activos en la fase sulfurada. La disminución en la actividad asociada a la adición de metal alcalino en el soporte, también puede evidenciarse en la disminución del área superficial específica cuando se adiciona Na y progresivamente al aumentar su contenido (Tabla 1), aparentemente ocasionando la reducción de la cantidad de sitios activos para la DME.

Centeno *et al.* [29] reportan un aumento de la selectividad hacia fenol con catalizadores CoMo en soportes con acidez débil como carbón y sílica al compararlos con los soportados en alúmina. Esto confirma que los sitios ácidos del soporte están involucrados en la transformación de guayacol a compuestos metilados, precursores de coque y catecol que es indeseado debido a los dos oxígenos presentes.

Sepúlveda, *et al.*[30] encontraron que los sitios ácidos fuertes del soporte favorecen la formación de catecol y los sitios con acidez débil, la formación de fenol vía DMO. En nuestro caso, con la disminución de la acidez al adicionar 1% de Na en el catalizador CoMo/A no se reduce la formación de compuestos metilados ni catecol (Figura 3) y la reacción es conducida hacia la ruta de DME, mientras que al modificar el soporte del catalizador CoMo/A con 2 y 3% de Na, se produciría un bloqueo total o parcial de los sitios ácidos fuertes (Figura 2) responsables de la formación de catecol, favoreciendo la producción de fenol por la ruta de DMO. Sin embargo, no se puede asegurar que la producción de fenol no

se lleva a cabo a través de la ruta de DME pues se desconoce la cantidad de sitios ácidos fuertes del soporte bloqueados por el Na.

Debido a la escasa información disponible sobre los sitios activos para HDO, no es posible asegurar si la transformación de guayacol ocurre solo en la fase sulfurada o en el soporte modificado con Na. Ferrari *et al.* [43], al usar catalizadores CoMo soportados en carbón activado, afirman que la DME y DMO pueden tomar lugar en la fase sulfurada, y las especies ácidas de esta fase pueden ser las responsables de la DME de guayacol a catecol. En nuestro caso, la adición de 2 y 3% de Na al soporte puede favorecer las reacciones sobre los sitios activos de la fase sulfurada responsables de la DMO del guayacol. Las reacciones de DME pueden darse en la fase sulfurada y en menor proporción en el soporte debido al bloqueo de los sitios ácidos fuertes.

La actividad catalítica con NiMo/A-Na(3) es muy baja si se compara con el catalizador NiMo/A. Se plantea que la ruta de reacción del guayacol con NiMo/A-Na(3) es la DME ya que el catecol es el primer producto en aparecer y el fenol se produce en bajas cantidades. Al comparar el rendimiento obtenido con el catalizador NiMo/A, es evidente que la adición de Na favorece la producción de otros compuestos desoxigenados como el ciclohexano (Figura 3); a pesar de ello, la relación fenol/catecol es mayor para el catalizador CoMo/A-Na(3)(Anexo A).

Las curvas de PAD para los catalizadores modificados con Na son similares entre sí (Figura 2), pero presentan diferencias notables con respecto a los catalizadores de referencia CoMo/A y NiMo/A. Al adicionar Na ocurre una disminución de los sitios IA y un desplazamiento de todos los picos hacia la derecha lo que puede

indicar la formación de nuevos picos de menor carácter ácido, que confirma lo reportado por otros autores [36].

Debido a la incorporación del Na al soporte de los catalizadores CoMo/Ay NiMo/A ocurre una disminución en la densidad de los sitios de mayor acidez (tipo III) y un aumento de los sitios tipo IIA. Sin embargo, como lo corroboran Contescu *et al.* [35] un análisis detallado de la posición del pico, muestra que éste no corresponde precisamente a los sitios tipo IIA, sino a un tipo de grupos OH cuya acidez es mucho más débil. Estos resultados coinciden con la disminución en la aparición de productos como catecol, o-cresol y metilados y con el incremento en la selectividad hacia fenol para los catalizadores con contenido de 2 y 3% de Na comparado con los catalizadores sin modificar.

## 4 CONCLUSIONES

Los sitios de hidrogenólisis de la fase sulfurada en los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conducen a la formación de fenol, mientras que los sitios ácidos tanto del soporte como de la fase sulfurada conducen a la formación de catecol.

El catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene mejor actividad inicial para la conversión de guayacol pero con CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene una mejor selectividad hacia compuestos desoxigenados.

La adición de 2 y 3% de Na sobre el soporte, en catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, genera un bloqueo de los sitios de alta fuerza ácida de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir, los sitios activos para la desmetilación y puede formar nuevos sitios ácidos débiles que favorecen la desmetoxilación, aumentando la selectividad hacia compuestos desoxigenados.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] ZHANG, Qi., et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 2007. 48(1): p. 87-92.
- [2] SAIDUR, R., et al. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. 15(5): p. 2262-2289.
- [3] BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 2012. 38(0): p. 68-94.
- [4] MORTENSEN, P.M., et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 2011. 407(1–2): p. 1-19.
- [5] BRIDGWATER, A.V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today*, 1996. 29(1–4): p. 285-295.
- [6] BRIDGWATER, A.V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. 51(1–2): p. 3-22.
- [7] MAGGI, R., DELMON, B. A review of catalytic hydrotreating processes for the upgrading of liquids produced by flash pyrolysis, *En Studies in Surface Science and Catalysis*, B.D. G.F. Froment and P. Grange, Editors. 1997, Elsevier. p. 99-113.

- [8] MAGGI, R., DELMON, B. Characterization and upgrading of bio-oils produced by rapid thermal processing. *Biomass and Bioenergy*, 1994. 7(1–6): p. 245-249.
- [9] FERRARI M. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry Prep, 1998. 43: p. 94.
- [10] MULLEN, C.A., et al. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 2010. 34(1): p. 67-74.
- [11] GRANGE, P., VANHAEREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catalysis Today*, 1997. 36(4): p. 375-391.
- [12] DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 2011. 88(1): p. 17-28.
- [13] CZERNIK, S., MAGGI, R., PEACOCKE, G.V.C. Review of methods for upgrading biomass-derived fast pyrolysis oils. book *Fast Pyrolysis of Biomass: A handbook*, Bridgwater, A.V. Ed., 2002. 2: p. 141-145.
- [14] TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S., MASSOTH, F.E. *Hydrotreating Catalysis. Science and Technology*, Springer, 1996: p. 1-24, 141-144, 310.
- [15] CENTENO, A., et al. Hidrotratamiento catalítico de aceites de pirolisis de la biomasa en un reactor continuo a escala blanco. *Revista ION*, 1997. 14(1): p. 7-19.
- [16] FURIMSKY, E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 2000. 199(2): p. 147-190.

- [17] JONGERIUS, A.L., et al. CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. *Journal of Catalysis*, 2012. 285(1): p. 315-323.
- [18] GEVERT, B. En *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V.e. Bridgwater, Editor 1992.
- [19] CHURIN, E. En *Thermochemical Biomass Conversion*, A. Bridgwater and J.L.e. V. and Kuester, Editors. (1988). p. 878.
- [20] ELLIOT, D., BAKER, E. En *Energy from Biomass and Wastes X*, D.L. Klass, Editor. 1987. p. 765.
- [21] LAURENT, E., CENTENO, A., DELMON, B. Coke Formation during the Hydrotreating of Biomass Pyrolysis Oils: Influence of Guaiacol Type Compounds, En *Studies in Surface Science and Catalysis*, B. Delmon and G.F. Froment, Editors. 1994, Elsevier. p. 573-578.
- [22] KIM, K.H., et al. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy*, 2013. 50(0): p. 188-195.
- [23] BUTLER, E., et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. 15(8): p. 4171-4186.
- [24] HERRERA, J.E., RESASCO, D.E. Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst. *Journal of Catalysis*, 2004. 221(2): p. 354-364.

- [25] LAURENT, E., DELMON, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: I. Catalytic reaction schemes. *Applied Catalysis A: General*, 1994. 109(1): p. 77-96.
- [26] RYYMIN, E.-M., et al. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 2010. 389(1–2): p. 114-121.
- [27] BUI, V.N., et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3–4): p. 239-245.
- [28] BUI, V.N., et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3–4): p. 246-255.
- [29] CENTENO, A., LAURENT, E., DELMON, B. Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules. *Journal of Catalysis*, 1995. 154(2): p. 288-298.
- [30] SEPÚLVEDA, C., et al. Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS<sub>2</sub> supported catalysts. *Catalysis Today*, 2012. 195(1): p. 101-105.
- [31] LYCOURGHOTIS, A., D.C., et al. Effect of Sodium on the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Influence of sodium content on the state of dispersion and on the

- nature of cobalt supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1. J.C.S. Faraday I., 1980. 76: p. 1677-1688.
- [32] BOCANEGRA, S.A., et al. Characteristics of the metallic phase of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na-doped Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for light paraffins dehydrogenation. Chemical Engineering Journal, 2006. 118(3): p. 161-166.
- [33] PÉREZ, D.J., et al. Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid–base balance of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Applied Catalysis A: General, 2010. 390(1–2): p. 59-70.
- [34] GARCÍA, C.G., et al. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1992. 53: p. 177.
- [35] CONTESCU, C., JAGIELLO, J., SCHWARZ, J.A. Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts, En Studies in Surface Science and Catalysis, J.M.B.D.P.A.J. G. Poncelet and P. Grange, Editors. 1995, Elsevier. p. 237-252.
- [36] ACEVEDO, G.A. Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con B y metales alcalinos utilizando el método de distribución de afinidad protónica (PAD). Trabajo de grado de Ingeniería Química, 2009, Universidad Industrial de Santander.
- [37] PINZÓN, M.H. Contribución a la interpretación del efecto de sinergia de catalizadores para reacciones de hidrosulfurización e hidrogenación. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, 2006, Universidad Industrial de Santander.

- [38] KNÖZINGER, H., RATNASAMY, P. Catalysis reviews-science and engineering, 1978. 17: p. 31–70.
- [39] GEVERT, B.S., OTTERSTEDT, J.-E. Upgrading of directly liquefied biomass to transportation fuels: catalytic cracking. Biomass, 1987. 14(3): p. 173-183.
- [40] HONGBIN, M., et al. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008. 85: p. 263-270.
- [41] HAK-JOO, K., BO-SEUNG, K., MIN-JU, K. Catalysis Today, 2004. 93-95: p. 315-320.
- [42] BREDEBERG, J.B.s., HUUSKA, M., TOROPAINEN, P. Hydrogenolysis of differently substituted methoxyphenols. Journal of Catalysis, 1989. 120(2): p. 401-408.
- [43] FERRARI, M., et al. CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature. Catalysis Today, 2001. 65(2–4): p. 257-264.
- [44] BREDEBERG, J.B.s., et al. Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond: I. Hydrocracking of some simple aromatic O-compounds. Journal of Catalysis, 1982. 77(1): p. 242-247.
- [45] ROMERO, Y., RICHARD, F., BRUNET, S. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 98(3–4): p. 213-223.

- [46] LAURENT, E., DELMON B. En 7th EC Conference on Biomass for Energy, Industry and Environment, G.e.a.e. Grassi, Editor 1992.
- [47] SRINIVASAN, S., et al. The role of sodium and structure on the catalytic behavior of alumina: I. Isopropanol dehydration activity. Applied Catalysis A: General, 1995. 132(2): p. 271-287.
- [48] VENEZIA, A.M., et al. Influence of Sodium on the Structure and HDS Activity of Co–Mo Catalysts Supported on Silica and Aluminosilicate. Journal of Catalysis, 2000. 194(2): p. 393-400.
- [49] BOUWENS, S.M.A.M., et al. On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS. Journal of Catalysis, 1994. 146(2): p. 375-393.

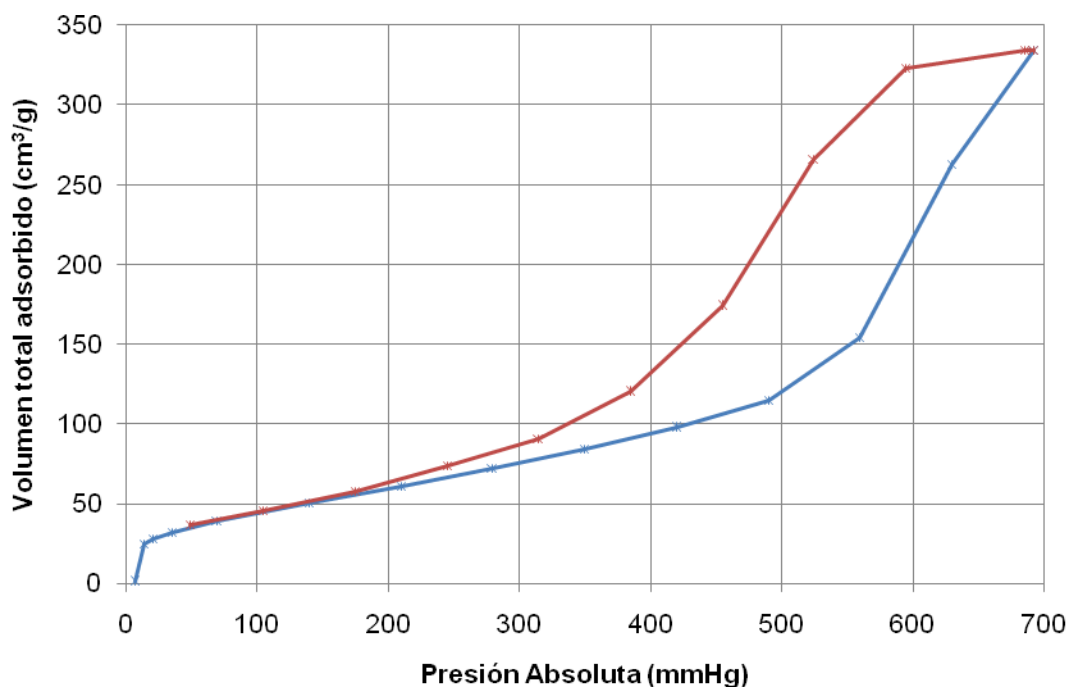
## ANEXOS

**Anexo A.** Relación fenol/catecol para las conversiones seleccionadas.

Catalizador	CoMo/A	CoMo/A-Na(1)	CoMo/A-Na(2)	CoMo/A-Na(3)	NiMo/A	NiMo/A-Na(3)
<b>Conversión 13%</b>	0,60	0,49	2,19	2,32	-	1,69
<b>Conversión 40%</b>	1,38	0,98	4,66	5,59	0,58	-

A:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre paréntesis: % nominal de Na.

**Anexo B.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na(3). Adsorción (-), desorción (-).

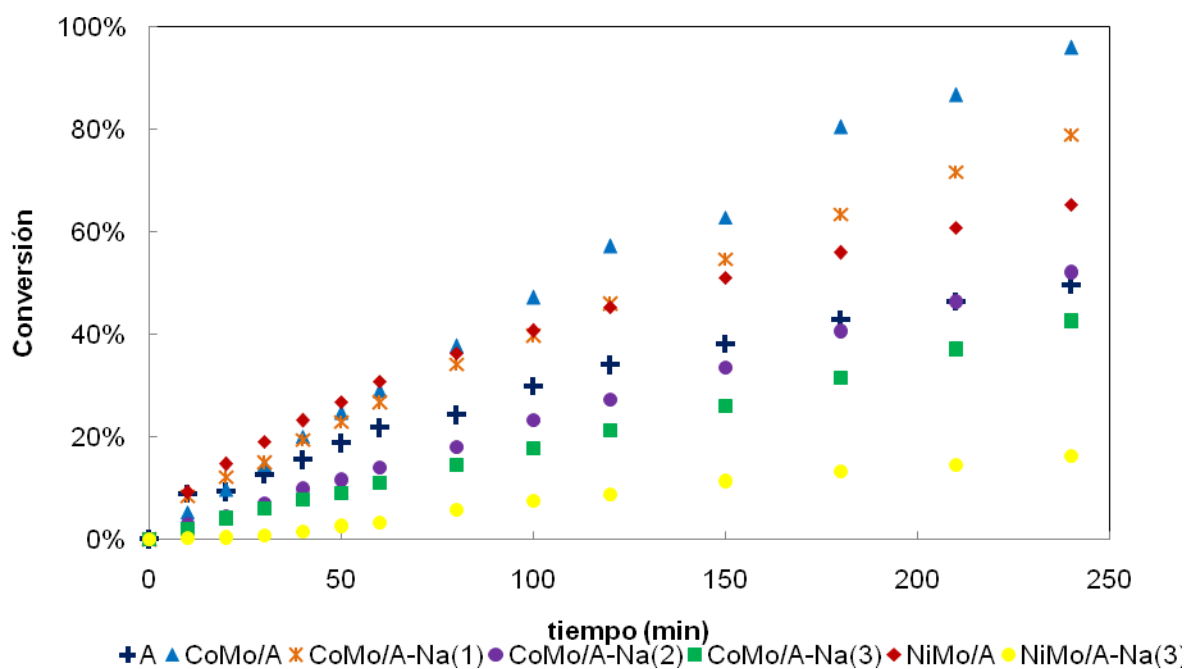


### Anexo C. Valores de Absorción Atómica para los catalizadores

Catalizador	%peso de Na, Características del catalizador	
	Nominal	Fresco
CoMo/A-Na(1)	1,0%	1,2%
CoMo/A-Na(3)	3,0%	3,7%
NiMo/A-Na(3)	3,0%	3,2%

A:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre paréntesis: % nominal de Na.

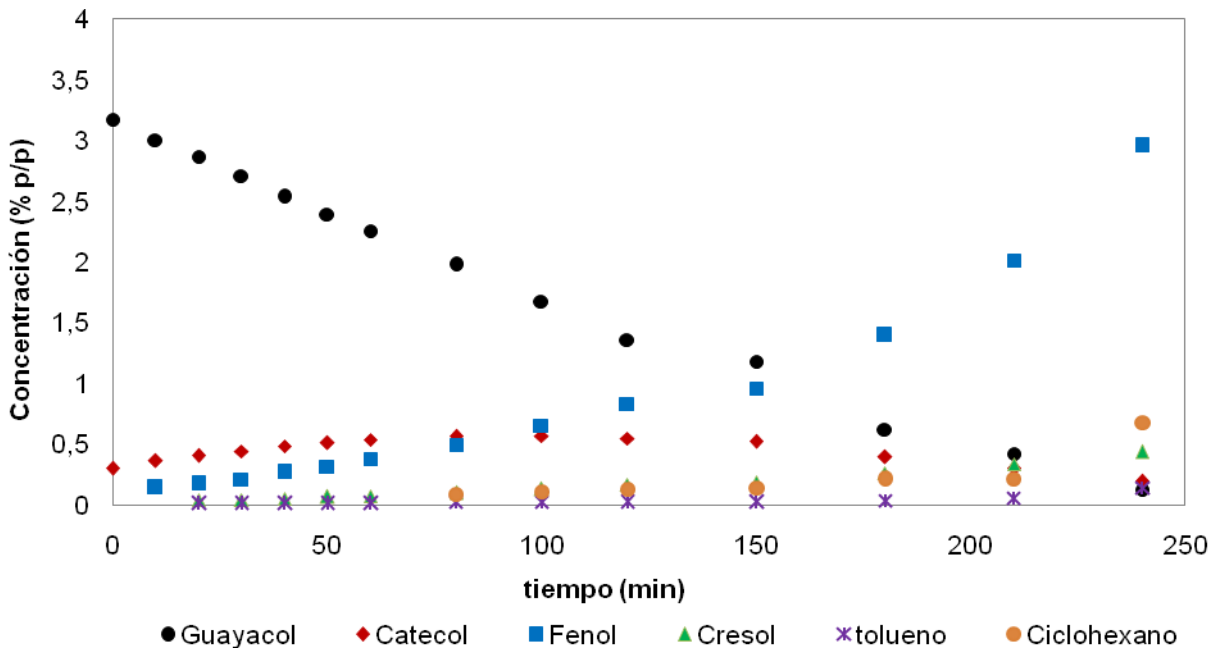
### Anexo D. Actividad catalítica para los catalizadores evaluados.



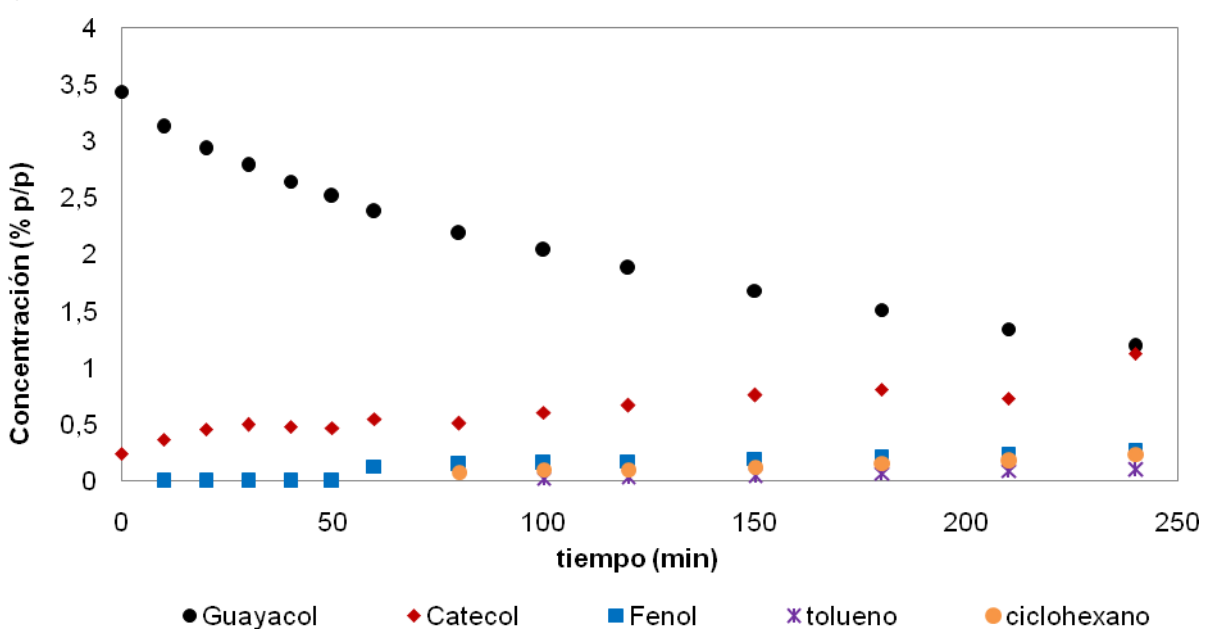
A:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre paréntesis: % nominal de Na.

**Anexo E.** Evolución de concentraciones de guayacol y productos en función del tiempo de reacción para catalizadores a)  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(1)$ , d)  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(2)$ , e)  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(3)$  y f)  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(3)$

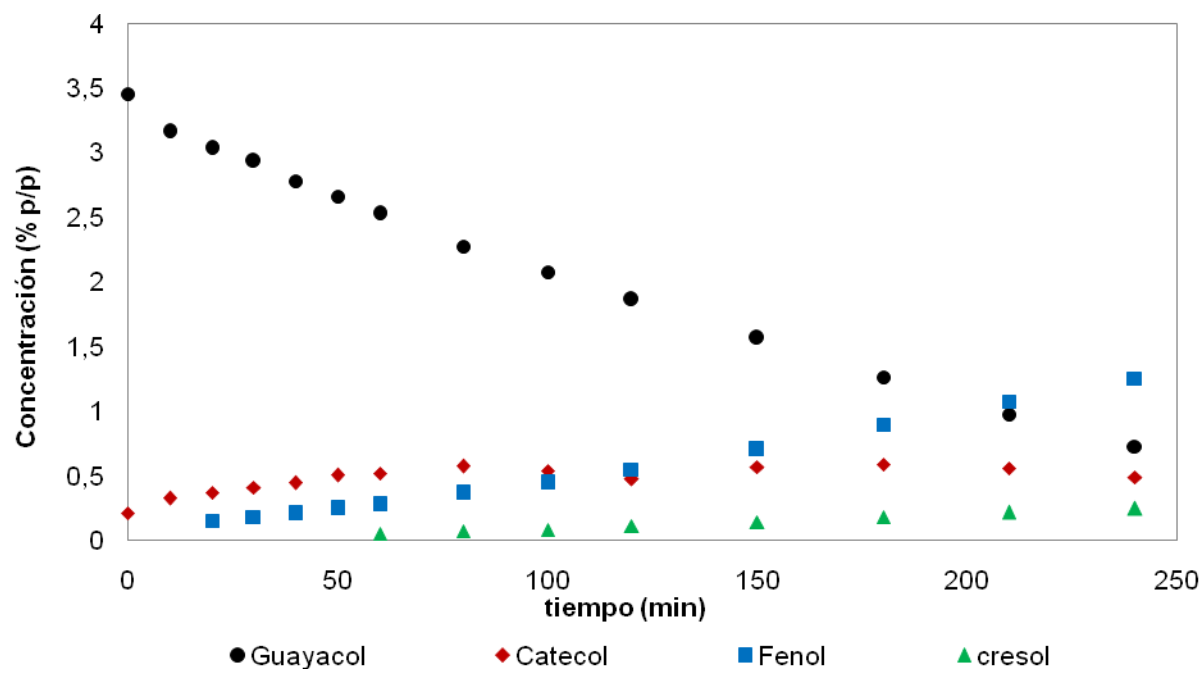
a)



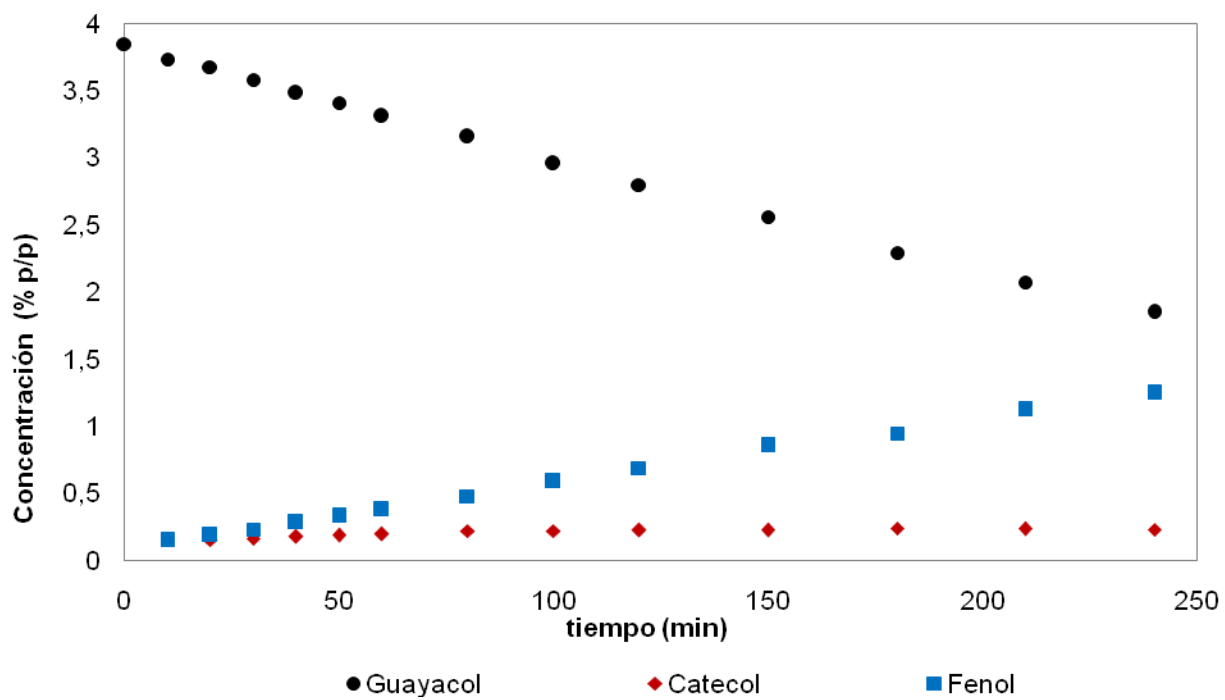
b)



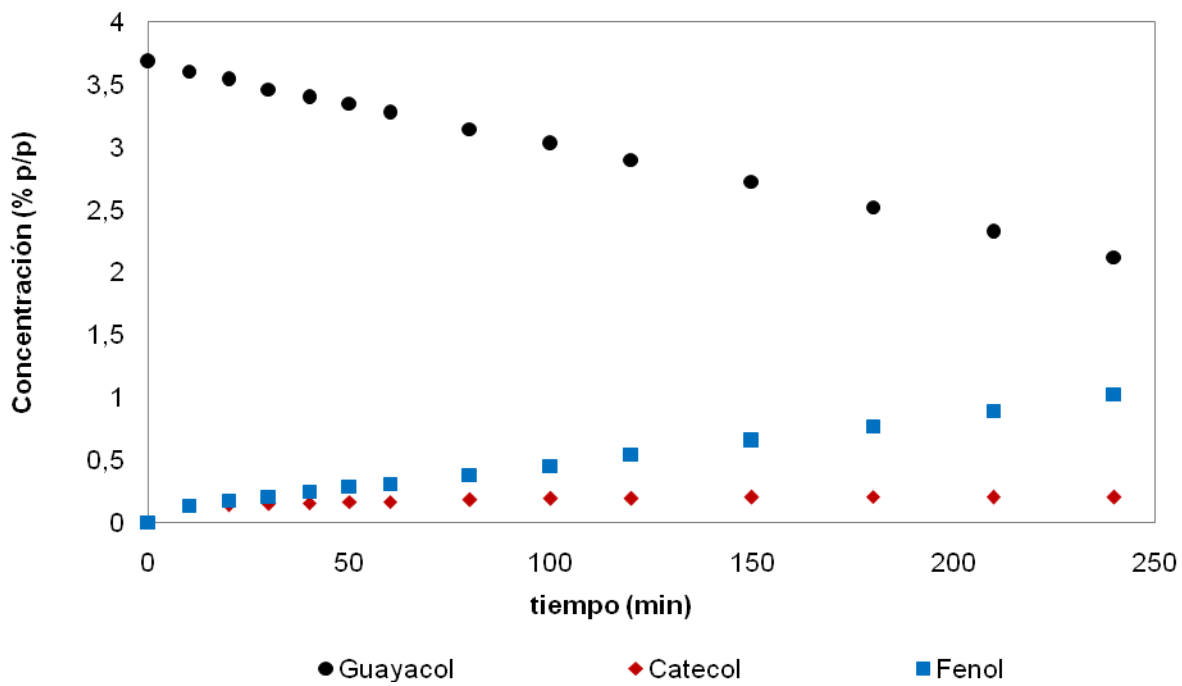
c)



d)



e)



f)

