DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIO-ACEITES

IVÁN DARÍO MORA VERGARA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA BUCARAMANGA 2014

DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIO-ACEITES

IVÁN DARÍO MORA VERGARA

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

> Directora PhD- SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA BUCARAMANGA 2014

DEDICATORIA

Con mucho cariño para mis padres Ana Gertrudis y Never Antonio que han dado todo por mi bienestar, que siempre pronunciaron palabras de apoyo y de aliento.

Con especial admiración y aprecio para mis hermanos Ana Paola, Lia Zamara y Never Lenin, que agigantaron mi espíritu en tiempos difíciles y compartieron alegría en los momentos de júbilo.

Con profundo agradecimiento para mi familia, cariñosa e incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Sonia A. Giraldo por sus enseñanzas, concejos, paciencia y constante ayuda en el desarrollo de esta investigación.

A la Dirección de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación del proyecto código: 5451.

A COLCIENCIAS por la beca otorgada mediante el programa "Jóvenes Investigadores 2010".

A la Universidad Industrial de Santander por la beca de sostenimiento otorgada en 2010.

A mis amigos Mária, Mauricio y Edwing, por sus concejos, sus críticas, y su incansable ayuda.

A todos los compañeros del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por su colaboración y compañía.

En memoria del profesor Aristóbulo Centeno por su valiosa colaboración, su oportuna ayuda y sus sabios concejos, que fueron vitales para mi desarrollo personal y profesional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
	04
	21
1.1 PREPARACION DE CATALIZADORES	21
1.1.1 Catalizadores soportados en γ –Al2O3.	21
1.1.2 Catalizadores soportados en ASA.	22
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	24
1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.	24
1.2.2 Distribución de Afinidad de Protones (PAD).	24
1.2.3 UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)	26
1.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)	26
1.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	27
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	27
1.3.1 Expresión de resultados	28
1.3.1.1 Actividad catalítica	28
1.3.1.2. Rendimiento y grado de HDO	29
2. RESULTADOS	31
2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	31
2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno	31
2.1.2 Distribución de Afinidad de Protones (PAD)	32
2.1.3 UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).	36
2.1.4 Difracción de Rayos X (DRX)	40
2.1.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	42
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	42

2.2.1 Actividad catalítica	42
2.2.2 Selectividad	44
2.2.3 Actividad y selectividad de los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-K(1) en la	
HDO de una mezcla de moléculas oxigenadas	53
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	57
3.1 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON Na Y K De Los Catalizadores CoMo	/A,
NiMo/A Y CoMo/ASA25 Sobre La HDO De Guayacol	57
3.2 INFLUENCIA DE LA FASE ACTIVA EN LA HDO DE GUAYACOL	60
3.3 EFECTO DE LA VARIACIÓN EN LA RELACIÓN Si/(Si+AI) EN LA HDO DE	
GUAYACOL	61
3.4 DESEMPEÑO DELOS CATALIZADORES CoMo/A Y CoMo/A-K(1) EN LA	
HDO DE UNA MEZCLA DE MOLÉCULAS OXIGENADAS	63
4. CONCLUSIONES	64
5. RECOMENDACIONES	66
REREFENCIAS	67
BIBLIOGRAFIA	77

LISTA DE FIGURAS

Pág. Figura 1. Modelos superficiales y configuración de sitios para γ -Al₂O₃. 25 Figura 2. Curvas de PAD para la γ -Al₂O₃, la γ -Al₂O₃ modificada con Na (a) y la γ - Al_2O_3 modificada con K (b). A = γ -Al₂O₃. (x) = % en peso nominal de K y Na 32 respectivamente. Figura 3. Curvas de PAD para los catalizadores CoMo/A-Na (x) (a), CoMo/A-K (x) (b) y NiMo/A-K(x) (c).A = γ -Al₂O₃ (x), x = % en peso nominal de K y Na 33 respectivamente. Figura 4. Curvas de PAD para los catalizadores soportados en ASA (a) y para los catalizadores CoMo/ASA25 y CoMo/ASA25–Na (3%) (b). ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al). (x), x = % en peso nominal de Na. 36 Figura 5. Espectros de UV-DRS para los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-Na(x) en el rango de los 200-400 nm (a) y 400-800 nm (b) y para los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-K(x) en el rango de los 200-400 nm (c) y 400-800 nm (d). (x), x = % en peso nominal de K y Na respectivamente. A = γ -Al₂O₃. 37 Figura 6 Espectros de UV-DRS para los catalizadores soportados en ASA en el rango de los 200-400 nm (a) y 400-800 nm (b). ASAxx, xx = relación molar 38 Si/(Si+Al). Figura 7. Espectros de UV-DRS para los catalizadores NiMo/A, NiMo/A-K(x) en el rango de los 200-400 nm (a) y 400-800 nm (b), x = % en peso nominal de 39 K. A = γ -Al₂O₃. Figura 8. Resultados de DRX para los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-Na(3), CoMo/A-K(3) y los catalizadores soportados en ASA. A = γ -Al₂O₃. (x), x = % en

peso nominal de K y Na respectivamente. ASA = aluminosilicatos amorfos. ASA	XX
xx = relación molar Si/(Si+Al).	41
Figura 9. Micrografías y análisis EDS de (a) CoMo/ASA15; (b) CoMo/ASA75 y	
(c) CoMo/A-Na(3).	42
Figura 10. Rendimiento a productos con los soportes A, ASA15, ASA25 y	
ASA75 a una conversión de 30% de guayacol. A = γ -Al ₂ O ₃ , ASA = aluminosilica	tos
amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al).	45
Figura 11. Esquema de reacción HDO de guayacol con los diferentes	
catalizadores estudiados.	46
Figura 12. Rendimiento de productos para los catalizadores CoMo/A y	
CoMo/A-Na(X) a una conversión de 30% de guayacol. (x), x = % en peso	
nominal de Na. A = γ -Al ₂ O _{3.}	48
Figura 13. Rendimiento a productos con la alúmina, los catalizadores CoMo/A,	
NiMo/A, CoMo/A-K(x) y NiMo/A-K(x) a una conversión de 30% de guayacol. (x),	,
x = % en peso nominal de K. A = γ -Al ₂ O _{3.}	49
Figura 14. Rendimiento a productos para los catalizadores CoMo/ASAxx a una	
conversión de 30% de guayacol. ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx =	
relación molar Si/(Si+Al). (x), x = % en peso nominal de Na.	50
Figura 15. Rendimiento a productos con los catalizadores Pd/A, Pt/A y PdPt/A	
a una conversión de 30% de guayacol. A = γ -Al ₂ O _{3.}	51
Figura 16. Esquema de reacción para la HDO de etil-heptanoato usando como	
catalizador CoMo/γ-Al ₂ O ₃	54
Figura 17. Esquema de reacción para la HDO de metil-isobutil-cetona usando	
como catalizador CoMo/γ-Al ₂ O ₃	55
Figura 18. Rendimiento a productos con los catalizadores CoMo/A y	
CoMo/A-K(1) en la HDO de metil-isobutil-cetona en mezcla, a una conversión	
de 30%. A = γ -Al ₂ O _{3.} (x), x = % en peso nominal de K.	55

Figura 19. Rendimiento a productos en la HDO de guayacol con los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-K(1) en mezcla a una conversón de 30%. A = γ -Al₂O_{3.} (x), x = % en peso nominal de K.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Identificación de catalizadores soportados en γ -Al ₂ O _{3.}	22
Tabla 2. Identificación de los soportes de ASA y catalizadores soportados en	
ASA	23
Tabla 3. Rango de pH para sitios OH presentes en la superficie de la γ -Al ₂ O ₃	
	26
Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes y de los diferentes	
catalizadores preparados.	31
Tabla 5. Cuantificación de los tipos de grupos OH en (mmol H+g-1) para	
algunos de los catalizadores estudiados.	34
Tabla 6. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores estudiados.	43
Tabla 7. Grado de desoxigenación de los catalizadores evaluados a 30% de	
conversión.	52
Tabla 8. Actividad catalítica para los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-K(1) en	
la HDO de cetona, guayacol y etil-heptanoato, individualmente y en mezcla.	53

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIO-ACEITES[®]

Autor: IVÁN DARIO MORA VERGARA**

Palabras claves: bio-aceites, guayacol, hidrodesoxigenación, gamma alúmina, aluminosilicatos amorfos, acidez, sodio, potasio.

En busqueda de catalizadores que permitan un mejoramiento en las características fisicoquímicas de los bio-aceites provenientes de la pirólisis rápida de la biomasa, se evaluaron mediante el hidrotratamiento catalítico, diferentes moléculas modelo de los bio-aceites (guayacol, metil-isobutilcetona y etil-heptanoato), utilizando catalizadores comunes en la industria de la refinación del petróleo. En este sentido, se ensayaron catalizadores conformados por las fases activas Co-Mo, Ni-Mo, Pd y Pt, soportados en gamma alúmina (γ -Al₂O₃) y aluminosilicatos amorfos (ASAs). Se analizó la influencia de las diferentes fases activas sobre la HDO de guayacol, así como la incidencia que tienen las propiedades ácido básicas de los soportes, modificando su acidez mediante la impregnación de metales alcalinos como Na y K, y en el caso de los catalizadores soportados en ASAs, variando la relación Si/(Si+Al). Los catalizadores empleados en el estudio fueron analizados mediante diferentes técnicas de caracterización con el objetivo de explicar su comportamiento catálítico. Los resultados muestran diferentes desempeños en cuanto a selectividad y actividad dependiendo de la fase activa empleada; que la variación en el contenido de Si y Al para los catalizadores soportados en ASAs, genera cambios principalmente en la actividad del catalizador y no en su selectividad y que la adición de metales alcalinos como el Na y el K a los diferentes soportes, conlleva a un aumento en el rendimiento hacia compuestos con menor contenido de oxígeno o desoxigenados.

Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Directora: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D

ABSTRACT

TITLE: CATALYSTS DEVELOPMENT FOR ENERGETIC UPGRADING OF BIO-OILS^{*}

Autor: Iván Darío Mora Vergara**

Keywords: bio-oils, guaiacol, hydrodeoxygenation, gamma alumina, amorphous aluminosilicates, acidity, sodium, potassium.

In the search of catalysts that allow an improvement in the physicochemical characteristics of biooils from fast pyrolysis of biomass, several bio-oil model compounds (guaiacol, Methyl isobutyl ketone and ethyl-heptanoate) were evaluated by catalytic hydrotreating, using conventional catalysts from the petroleum refinery industry. In this regard, catalysts comprised by the active phases Co-Mo, Ni-Mo, Pd and Pt, supported on gamma alumina (γ -Al₂O₃) or amorphous aluminosilicates (ASAs), were tested. The influence of the various active phases was analyzed in the HDO of guaiacol, as well as the incidence of the supports acid-base properties with the modification of its acidity by the impregnation of alkali metals such as Na and K and in the case of ASAs supported catalysts varying the Si/(Si+AI) ratio. All the catalysts used in this work were analyzed by different characterization techniques in order to explain their catalytic behavior. The results show different performance in selectivity and activity depending on the active phase used; in the same way, they show that the variation in the Si and AI content for ASAs supported catalysts, mainly causes changes in catalyst activity not in selectivity; also, the addition of alkali metals such as Na and K to the supports, leads to an increase in the yield toward compounds with lower oxygen content or totally deoxygenated.

^{*} M.Sc. Chemical Engineering Research Work.

^{**}Physical chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Chemical Engineering Magister. Advisor: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Chemical Engineering, M.Sc., Ph.D

INTRODUCCIÓN

En respuesta al creciente interés por encontrar fuentes energéticas alternativas a las derivadas del petróleo, muchas investigaciones se han centrado en el estudio y aprovechamiento de la biomasa residual, la cual debido a su baja calidad como combustible no puede ser utilizada eficientemente de forma directa, lo que hace necesario el uso de diferentes procesos para aumentar su concentración energética [1,2]. La pirólisis rápida es uno de estos procesos utilizados para el aprovechamiento energético de la biomasa; en ésta, la biomasa se somete a un calentamiento rápido hasta temperaturas entre los 450 y 650°C durante cortos tiempos de residencia y en una atmósfera libre de oxígeno. Los productos de la pirólisis son gases, líquidos y residuo carbonoso cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades de la biomasa tratada y de los parámetros de operación [2,3]. En la actualidad, el líquido obtenido de la pirólisis, denominado bio-aceite, resulta atractivo para su utilización como fuente de energía, debido a su alta disponibilidad, su similitud con los combustibles fósiles convencionales y su baja concentración de azufre y nitrógeno. El principal inconveniente de los bioaceites para ser utilizados como una fuente efectiva de combustible, es su composición. Más de 300 compuestos diferentes han sido identificados en los bioaceites; éstos están constituidos principalmente por: agua entre 10 y 30% p, hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos, ésteres, furanos y compuestos fenólicos, en donde muchos de los compuestos fenólicos están presentes como oligómeros [4-6].

Debido al alto porcentaje de moléculas oxigenadas, éstos bio-aceites presentan un bajo poder calorífico, además de problemas de inestabilidad durante su almacenamiento, debido a la presencia de compuestos altamente reactivos; reacciones de repolimerización y de policondensación, durante este período,

conllevan al aumento en la viscosidad, la masa molecular promedio y el contenido de agua, por esta razón, un deterioro en las propiedades de los bio-aceites se puede observar en función del tiempo que permanecen almacenados [1,3,4]. Es necesario, si se pretende utilizar los bio-aceites como alternativa de los combustibles tradicionales, un aumento en su poder calorífico, así como un mejoramiento de las características que le confieren inestabilidad al momento de su almacenamiento.

Diferentes estrategias se han adoptado para incrementar el valor de los bioaceites como el hidrocraqueo, en el cual se utilizan temperaturas superiores a los 300°C y presiones relativamente altas que van desde 6,9 a 13,8 MPa, a pesar de que genera un alto rendimiento hacia productos livianos, sus principales inconvenientes son: económicos, debido a las condiciones severas de operación, y operacionales, debido a la alta formación de producto sólidos. Entre otras estrategias para el tratamiento de los bio-aceites se encuentra la adición de solventes; en ésta se trabaja a condiciones medias de operación utilizando solventes polares como alcohol, cetonas, etc; resultando en una reducción de de la viscosidad; sin embargo, todavía no se tiene el suficiente conocimiento en cuanto a los mecanismos para la adición del solvente [1,2]. El HDT, específicamente la HDO, donde se utiliza hidrógeno a presiones moderadas en presencia de un catalizador para eliminar el oxígeno presente en los bio-ceites, es considerado uno de los métodos más prometedores para el mejoramiento de éstos [4].

Los primeros ensayos para obtener un bio-aceite mejorado por HDT fueron realizados, entre otros, por Elliot y Baker [7,8], quienes después de varios ensayos partiendo de la utilización de diferentes aceites, concluyeron que era posible obtener hidrocarburos de características similares a los derivados del petróleo. Ellos utilizaron varios catalizadores: NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo en forma de óxidos, CoMo sulfurado y NiMo sulfurado [8,9]. El catalizador CoMo sulfurado fue el

preferido porque presentaba la mejor combinación entre actividad y selectividad para las reacciones de HDO; pero, desde el punto de vista operacional, no era totalmente adecuado para realizar un hidrotratamiento que permita una operación en continuo durante largos periodos de tiempo. Elliot y Baker [8,9], en efecto, encontraron que después de varias horas de funcionamiento, el reactor se bloqueaba por la formación de productos sólidos. Este fenómeno se atribuyó a la diferencias en reactividades de las moléculas que conforman los bio-aceites; la eliminación del oxígeno de los compuestos más refractarios, que se realiza a temperaturas elevadas, propicia reacciones no deseadas como la formación de coque para las moléculas más reactivas. Por tal razón, el HDT se debe hacer en 2 etapas con el fin de transformar los bio-aceites en combustibles de carácter comercial [10,11]. La primera etapa, denominada etapa de estabilización, se lleva a cabo a temperaturas por debajo de los 300°C, con el objetivo de remover el oxígeno de los compuestos que pueden promover reacciones de polimerización como los metoxifenoles, bifenoles y éteres, los cuales son convertidos a fenoles y moléculas menos reactivas, para ser transformados en una segunda etapa a temperaturas superiores a los 300°C [10,11]. Es esta segunda etapa, la que conduce a los hidrocarburos parecidos a aquellos derivados del petróleo. La primera etapa es en efecto crucial, ya que a través de ella se podrá obtener un aceite con cierta estabilidad que facilitaría su almacenamiento y conduciría a otro combustible de un poder calorífico medio que puede utilizarse directamente o en mezclas con los productos del petróleo [11,12]. Es sobre la etapa de estabilización en la que se centra este trabajo.

Con relación a esta etapa de estabilización, se pueden señalar las investigaciones de Gagnon *et al.* [13], en las cuales desarrolló un catalizador con base en rutenio para trabajar a bajas temperaturas en una etapa de pretratamiento. El HDT a baja temperatura, alrededor de 100°C conduce a bajos consumos de hidrógeno pero se facilita la posterior etapa del HDT. Esta hidrogenación se puede interpretar como la hidrogenación de las funciones aldehídos y cetonas.

Maggi *et al.* [14] desarrollaron un método de análisis para caracterizar los aceites de pirólisis y de los productos hidrotratados que se derivan de éstos. Esto permitió clasificar los diferentes grupos químicos presentes en los aceites y darle a éste una representación química suficientemente precisa para que las mezclas de moléculas modelo sean representativas de tal manera que se puedan hacer estudios fundamentales.

Varios resultados interesantes se derivaron del trabajo de Laurent *et al.* [15-18]. Sus experiencias muestran que efectivamente los catalizadores NiMo y CoMo sulfurados presentan una actividad aceptable para la HDO de los grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo y metoxilo. Estos autores establecieron una escala de reactividad de los diferentes grupos oxigenados, lo que permite evaluar los intervalos de temperatura a los cuales el HDT debe ser llevado a cabo. Los esquemas de reacción de esos grupos también se han establecido [15]. La influencia de compuestos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre sobre la reactividad de fenoles utilizando catalizadores CoMo y NiMo, así como la influencia del agua, amoníaco y del sulfuro de hidrógeno sobre la reactividad de los grupos carbonilo y metoxilo han sido igualmente estudiados [17,18].

Para el caso de la HDO, no es suficiente considerar sobre esos catalizadores dos funciones catalíticas como para los otros HDTs a saber, hidrogenación e hidrogenólisis. Otras funciones como aquellas asociadas a los sitios ácidos sobre los sulfuros y sobre el soporte, que conducen a reacciones de descarboxilación, desmetilación y la formación de coque se deben también considerar [17,18]. Investigaciones como la realizada por Ferrari *et al.* [19] dan indicio sobre los sitios activos en los catalizadores CoMo sulfurados responsables de la hidrógenolisis del enlace C_{arom}-O y de los mecanismos de cómo puede ocurrir esta ruptura para moléculas oxigenadas como el guayacol. Furmky [11] plantea una comparación entre los sitios activos para la HDO y para la HDS, concluyendo que geométricamente estos sitios son similares; además, plantea la influencia del

soporte sobre las reacciones de desmetilación. Viljava *et al.* [20] en su investigación sobre la HDT de moléculas tipo fenol con catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃, plantea la existencia de por lo menos 2 sitios activos sobre el catalizador para la HDO. Popov *et al.* [20, 21] en sus estudios sobre la interacción entre moléculas aromáticas oxigenadas y el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ sulfurado, resalta el efecto que tiene la naturaleza de los compuestos y las propiedades del soporte sobre la desactivación del catalizador durante la HDO. Esta multiplicidad de funciones catalíticas y sus diferentes variaciones en respuesta a las modificaciones de los parámetros de reacción, permiten considerar igualmente la posibilidad de controlar esas reacciones.

Gran variedad de fases activas y soportes se han empleado para la HDO de moléculas tipo fenol. Sepúlveda *et al.* [23], en su estudio emplea catalizadores con fase activa Mo₂N soportados en diferentes tipos de carbón activado en la HDO de guayacol, con miras a incrementar el grado de desoxigenación y prevenir la formación de coque atribuida a las características ácidas del soporte. La utilización de metales nobles como Pd, Pt, Rh y de soportes como Zr, carbón activado y sílice [24-28], también ha dado lugar al planteamiento de alternativas para mejorar las características de los bio-aceites.

En conclusión, los sistemas catalíticos y los catalizadores que existen para los HDT constituyen una vía prometedora para la valorización de los aceites de la biomasa y progresos importantes se han hecho hasta ahora en el campo de la HDO. Sin embargo, debido a la complejidad que presenta en su composición, todavía hay un amplio campo de investigación si se quiere pensar en ellos como una alternativa viable para remplazar a los combustibles fósiles convencionales.

El objetivo general de esta investigación fue estudiar el desempeño de catalizadores con diferentes fases activas y características ácido base del soporte en la HDO de guayacol con el propósito de plantear alternativas para la

valorización energética de bio-aceites a través del HDT catalítico. En este sentido se determinó el efecto de la utilización de soportes con diferentes características ácido básicas, como la alúmina modificada con Na o K o aluminosilicatos amorfos (ASA), para catalizadores CoMo y NiMo en la HDO de guayacol; así como comparar el desempeño en la HDO de guayacol de catalizadores con fases activas de CoMo, NiMo, Pd y Pt, soportados en alúmina; y finalmente, analizar de forma preliminar la influencia de moléculas oxigenadas como la metil-isobutil cetona y el etil-heptaonato en el HDT de guayacol utilizando como catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃. Las condiciones de operación fueron seleccionadas teniendo en cuenta que estas moléculas deben ser hidrodesoxigenadas en la denominada etapa de estabilización, que comprende temperaturas entre los 200 y los 280°C.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el protocolo de preparación de los catalizadores y se presentan las técnicas de caracterización utilizadas. Además, se hace una descripción del procedimiento, las condiciones de operación empleadas durante la evaluación catalítica y las expresiones utilizadas para presentar los resultados.

1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

1.1.1 Catalizadores soportados en γ -Al₂O₃. Se empleó como soporte γ -Al₂O₃ comercial *Procatalyse*, que fue triturada y tamizada hasta un tamaño de partícula entre 0,3 y 0,6 mm. La alúmina se sometió a un secado a 120°C por 2 h y se calcinó a 500°C por 4 h, empleando un flujo de aire seco de 100 ml/min. Las rampas de calentamiento fueron 2 y 5°C/min, respectivamente.

Inicialmente, la alúmina calcinada se modificó con 1 o 3% en peso de K y 1 o 2% en peso de Na mediante impregnación húmeda incipiente; para tal efecto se utilizó una solución acuosa de nitrato de potasio (KNO₃, Merck 99%) o de nitrato de sodio (NaNO₃, Merck 99%) según el caso. Posteriormente, al soporte modificado con K o Na se le incorporaron los metales Mo (10% MoO₃) y Co (3% CoO) o NiO (3% NiO) empleando el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva. Las sales precursoras utilizadas fueron heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄x4H₂O, Merck 99%), nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂x6H₂O, Sigma Aldrich 99,5%) o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂x6H₂O, Carlo Erba 99%).

Después de cada impregnación, los sólidos se dejaron en reposo estático a temperatura ambiente durante 48 h con el objeto de lograr la difusión de los iones

metálicos a través de los poros del soporte, y luego se secaron bajo flujo de aire (100 ml/min) a 120°C por 12 h y se calcinaron a 500°C por 4 h. Las rampas de calentamiento utilizadas fueron de 2°C/min para el secado y 4°C/min para la calcinación. Los catalizadores preparados se rotularon como CoMo/A-K(x), NiMo/A-K(x), CoMo/A-Na(x) y NiMo/A-Na(x), donde x representa el porcentaje en peso nominal de K y Na, y A representa la γ -Al₂O₃. Para efectos de comparación se prepararon los catalizadores sin K ni Na. Adicionalmente, se prepararon, empleando el método de impregnación húmeda incipiente, catalizadores soportados en alúmina con fases metálicas de Pd, Pt y PdPt. Se utilizaron el Pd(II) acetilacetonato (Pd(C₅H₇O₂)₂, Sigma Aldrich 99%) y Pt(II) acetilacetonato (Pt(C₅H₇O₂)₂, Sigma Aldrich 99%). El contenido nominal en peso de los metales nobles fue de 2%. Para el catalizador bimetálico PdPt, la impregnación de los metales se hizo por co-impregnación húmeda incipiente, utilizando una relación molar Pd/(Pd+Pt) = 0,8 y un contenido nominal de metales de 2%.

En la Tabla 1 se presenta la identificación de todos los catalizadores preparados soportados en alúmina.

Catalizadores Co- Mo	Catalizadores Ni-Mo	Catalizadores Pd,Pt
CoMo/A		
	NiMo/A	Pd/A
CoMo/A-K(3)	NiMo/A-K(1)	Pt/A
CoMo/A-Na(1)	NiMo/A-K(3)	PdPt/A
CoMo/A-Na(2)		

Tabla 1. Identificación de catalizadores soportados en γ -Al₂O_{3.}

(x) = % en peso nominal de K o Na respectivamente; A = γ -Al₂O₃

1.1.2 Catalizadores soportados en ASA. Se prepararon soportes de aluminosilicatos amorfos (ASA) con relaciones molares Si/(Si+AI) de 0,15; 0,25;

0,75 por el método sol-gel descrito por La Parola et al. [29] usando como precursores tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich 98%) y trisecbutóxido de aluminio (ASTB, Sigma-Aldrich 97%). Los soportes de ASA al igual que la alúmina fueron impregnados por el método de impregnación húmeda incipiente para obtener catalizadores con contenidos del 10% en peso de MoO₃ y 2% en peso de CoO. empleando como sales precursoras heptamolibdato de amonio $((NH_4)_6Mo_7O_{24}x4H_2O, Merck 99\%)$ y nitrato de cobalto $(Co(NO_3)_2x6H_2O, Sigma)$ Aldrich 99,5%), respectivamente. Luego de cada impregnación, los sólidos se secaron bajo flujo de aire a 70°C por 2 h y se calcinaron a 500°C por 12 h. Los soportes de ASA y los catalizadores se rotularon como ASAxx y CoMo/ASAxx, respectivamente, donde xx representa el porcentaje molar de Si/Si+Al. Adicionalmente, la ASA25 se impregnó con 3% en peso nominal de Na empleando una solución acuosa de nitrato de sodio (NaNO₃, Merck 99%) y, posteriormente, se incorporaron los metales Mo y Co, empleando el mismo procedimiento descrito antes. Después de cada impregnación los sólidos se secaron bajo flujo de aire a 70°C por 2 h y se calcinaron a 500°C por 12 h. El soporte y el catalizador obtenidos se rotularon como ASA25Na y CoMo/ASA25Na, respectivamente.

En la Tabla 2 se presenta la nomenclatura utilizada para identificar los soportes ASA y los catalizadores soportados en ASA.

Tabla 2.	Identificación	de los soportes	de ASA y o	catalizadores	soportados en
ASA					

Soportes	Catalizadores			
ASA15	CoMo/ASA15	ASA25-Na(3)		
ASA25	CoMo/ASA25	CoMo/ASA25-Na(3)		
ASA75	CoMo/ASA75			

ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al). Na(x), x = % en peso nominal de Na.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno. La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores preparados como área superficial específica (A_{BET}), volumen de poro (VP) y el diámetro promedio de poro (DP) se realizó mediante el análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, que se obtuvieron empleando un equipo NOVA 1200 de Quantachrome. Antes de cada prueba la muestra de catalizador fresco (0,2 g) fue desgasificada al vacío durante 12 h a 90°C. El A_{BET} se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET); el volumen de poro (VP) y el diámetro promedio de poro (DP) se calcularon utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

1.2.2 Distribución de Afinidad de Protones (PAD). Las propiedades ácidobásicas de los catalizadores en estado óxido se determinaron mediante titulaciones potenciométricas realizadas en un titulador TritoLine Alpha (Schott, \pm 0,001 unidades de pH). A los catalizadores soportados en alúmina se les realizó el siguiente procedimiento: el catalizador (0,5 g; Dp < 75 μ m) se suspendió en 50 ml de una solución acuosa de NaNO₃ 0,1 M, que se mantuvo con agitación constante hasta estabilizar el pH. La suspensión se tituló con una solución acuosa HNO₃ 0,1 N, que fue adicionada en un volumen de 0,05 ml cada 90 s hasta lograr un pH final de 3. El procedimiento anterior se repitió para una muestra fresca del catalizador, pero empleando como titulante una solución acuosa de NaOH 0,1 N, que se adicionó hasta llegar a un pH final de 11. Para los catalizadores soportados en ASAs se siguió un procedimiento análogo: el catalizador (0,1 g; Dp < 75 μ m) se suspendió en una solución acuosa NaNO3 0,01 N y se emplearon soluciones acuosas de HCI 0,1 M y NaOH 0,1 N como titulantes ácido y básico, respectivamente. Los valores de pH y volumen acumulados de titulante ácido o básico se emplearon para determinar la función del consumo de protones (f(LogK)) en función del pH, mediante un balance de protones. La función de distribución de afinidad de protones se determinó usando el método propuesto por Contescu *et al.* [30-32]. Knözinger *et al.* [33] plantearon un modelo según el cual pueden identificarse los sitios presentes en la superficie de la alúmina, dependiendo de la configuración de los grupos OH en la misma (Figura 1). En esta configuración se mencionan cinco sitios de unión de protones, cada uno de los cuales se titulan a diferentes intervalos de pH (Tabla 3). Los sitios tipo III son los sitios más ácidos y presentan coordinación triple respecto al grupo OH y octaédrica respecto al Al. Los sitios tipo IIA y IIB son sitios de acidez intermedia, poseen coordinación doble con respecto al grupo OH y se diferencian entre sí por su coordinación tetraédrica u octaédrica de alguno de los cationes Al⁺³. Finalmente, los sitios de carácter más básico (IA y IB) son de coordinación simple con respecto al OH y se diferencian entre sí por la misma razón expuesta para los sitios tipo II.





Tipo de sitio	Rango de pH
III	2 – 3,5
IIA	3,5 – 5,5
IIB	pH<2 ; pH>12
IA	5,5 – 9,5
IB	9,5 – 12

Tabla 3. Rango de pH para sitios OH presentes en la superficie de la γ -Al₂O₃.

Para la cuantificación de los grupos OH presentes en la superficie del soporte se realizó una deconvolución a cada curva de PAD usando funciones de Gauss como lo reportó Contescu *et al.* [32]. El área bajo la curva de cada pico en la figura de PAD indica la cantidad de sitios ácidos [mmol H⁺/g de catalizador] presentes en el soporte. Para la cuantificación se empleó el software *OriginPro 8.5.1*.

1.2.3 UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) Para determinar las coordinación química de los iones de cobalto y molibdeno de los catalizadores en estado óxido se emplearon los espectros de DRS UV-vis, que se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC equipado con una esfera integradora ISR 240 para seleccionar las componentes difusas de la luz reflejada. Los espectros se registraron en el rango de longitud de onda de 200-800 nm y usando como referencia BaSO₄. Para el tratamiento de los datos se utilizó la función de Kubelka-Munk (F(R)), donde R es la reflectancia difusa en función de la longitud de onda [34].

1.2.4 Difracción de Rayos X (DRX) Para determinar las fases presentes en los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-Na(3%) y CoMo/ASAxx, se realizó difracción de rayos X de muestras en polvo en un difractómetro Bruker Advance con geometría DaVinci usando filtro de Ni, radiación CuKα1 (40 kV, 30 mA). El rango 20 se escaneó entre 10° y 80° con un espaciamiento de 0,01526° 20 y un tiempo estimado de 0,4 s por paso. El análisis cualitativo de las fases presentes en las

muestras se realizó mediante comparación del perfil observado con el perfil de difracción reportado en la base de datos PDF-2 del ICDD.

1.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)Para obtener observaciones morfológicas de la superficie de los catalizadores CoMo/ASA15, CoMo/ASA75 y CoMo/A-Na(3) en su estado óxido se empleó SEM con microanálisis de rayos X. Para determinar la distribución sobre la superficie del catalizador se llevó a cabo el mapeo de los elementos. Se empleó un microscopio de barrido electrónico FEI Quanta FEG modelo 650 operado con un voltaje de electrones de 4 kV y acoplado con un analizador de EDS. El estudio se realizó con un magnificación de imagen de 10000 x.

1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor *batch* de acero inoxidable de 570 ml (Parr serie 4570/80) a 250°C, presión de H₂ de 5,5 MPa y velocidad de agitación de 750 rpm. A estas condiciones se verificó la ausencia de limitaciones difusionales. La carga modelo (250 ml) estaba compuesta por 3,7% en peso de guayacol (Sigma-Aldrich, 98%), xileno (J.T. Baker, 99,9%) que se utilizó como solvente, y 2% en peso de dodecano (Sigma-Aldrich, 99%) que se empleó como estándar interno para el análisis cromatográfico. También se realizaron pruebas utilizando como moléculas modelo: metil-isobutil-cetona (Merck, 99%) y etilheptanoato (Sigma-Aldrich, 99%), y una mezcla de moléculas conformada por guayacol 3,7 %, metil-isobutil-cetona 2,4 % y etil-heptanoato 2,4 %, con los cataizadores CoMo/A y CoMo/A-K(1). Antes de cada prueba catalítica, el catalizador (1,7 g con tamaño de partícula entre 0,18 y 0,6 mm) se activó *ex-situ* a 400°C durante 4h empleando una mezcla de H₂S/H₂ (15%V/V). En el caso de los catalizadores Pd y Pt, estos fueron reducidos a 400°C durante 4 h empleando una flujo de H₂ (100 ml/min). Las pruebas catalíticas se realizaron utilizando como

solvente decalina (C₁₀H₁₈, Sigma-Aldrich 98%). La relación catalizador/guayacol usada en los experimentos fue de 0,21. El reactor se selló inmediatamente después de agregar el catalizador presulfurado a la mezcla de reacción. El aire se evacuó con ciclos de presurización-despresurización de N₂. Posteriormente, manteniendo agitación constante (750 rpm) se calentó el reactor hasta 250°C y alcanzada esta temperatura se adicionó H₂ hasta obtener una presión de 5,5 MPa. La presión se mantuvo durante toda la reacción adicionando H₂ al reactor cuando era necesario. Durante el curso de la reacción se tomaron muestras líquidas periódicamente. La primera muestra que corresponde al tiempo cero de la reacción se tomó inmediatamente después de presurizar con H₂ el reactor. Durante la primera hora de reacción se tomaron muestras cada 10 min, durante la segunda cada 20 min y en la tercera y cuarta hora cada 30 min. Se midió y registró el volumen de muestra tomado en cada tiempo. Las muestras líquidas se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100 m x 0,25 mm x 0,5 µm). La identificación de los compuestos se realizó por comparación de los tiempos de retención de algunos compuestos puros, y su cuantificación se llevó a cabo utilizando curvas de calibración. La identificación de algunos productos de reacción también se realizó por análisis de GC-MS usando una columna HP-5 MS. En todos los casos se verificó el cierre de los balances de masa.

1.3.1 Expresión de resultados

1.3.1.1 Actividad catalítica La cinética de la reacción de HDO se supone de pseudo primer orden con respecto al guayacol [15,35]. La actividad catalítica se expresó mediante la constante inicial de reacción (k_{gua} , k_{cetona} , k_{etil}), que se calculó por regresión lineal de la Ecuación (1), que fue planteada por e Gevert *et al.* [36].

$$-ln \frac{c_i}{c_0} = k_j W f^{-t} V$$
(1)

donde C_i y C_0 [g/ml] son la concentración de la molécula en cada tiempo t en que se toma la muestra i y en el tiempo cero respectivamente; k_j [min⁻¹g⁻¹cm³] es la constante de reacción para el reactivo j; W [g] es el peso del catalizador y f^{-1}_{V} es la corrección por volumen debido a muestras y purgas, y se determina según la Ecuación (2).

$$t_{V} = \prod_{i=1}^{n} \frac{t_i - t_{i-1}}{V_{i-1}}$$
(2)

En donde, t_i [min] es el tiempo transcurrido hasta el momento en que se toma la muestra i, V_{i-1} [cm³] es el volumen de solución de reacción que queda después de tomar la muestra (i - 1) y n es el número de muestras tomadas. Para la determinación de k_{gua} , k_{cetona} , k_{etil} se tuvieron en cuenta los datos obtenidos de las primeras muestras de reacción (t=0 hasta t=40 min), debido a que son los datos iniciales de conversión de las moléculas los que se ajustan a la cinética de primer orden [15].

1.3.1.2. Rendimiento y grado de HDO El rendimiento hacia un producto se expresó de acuerdo a la Ecuación (3), donde mol_j son las moles del producto j y mol_{i_0} son las moles iniciales de los reactivos.

$$Rendimiento = \frac{mol_j}{mol_{i_0}}$$
(3)

El grado de HDO (Ecuación (4)) se calculó al 30% de conversión de las moléculas, para el guayacol se incluyen los compuestos total y parcialmente desoxigenados como fenol y cresol:

$$Grado \ de \ HDO = \frac{\sum m_k}{m_{i_o}} \tag{4}$$

Donde m_k es la masa de los productos desoxigenados, y m_{i_0} es la masa inicial de los reactivos.

2. RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno En la Tabla 4 se presentan las propiedades texturales de los soportes y de los diferentes catalizadores preparados.

Tabla	4.	Propiedades	texturales	de	los	soportes	у	de	los	diferentes
cataliz	ado	ores preparado	s.							

Catalizador	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	VP (cm ³ g ⁻¹)	DP (Å)
A	238	0,67	112
CoMo/A	194	0,52	109
CoMo/A-Na(1)	168	0,47	114
CoMo/A-Na(2)	164	0,45	113
CoMo/A-Na(3)	160	0,45	106
CoMo/A-K(1)	187	0,5	106
CoMo/A-K(3)	182	0,5	112
NiMo/A	183	0,49	107
NiMo/A-K(1)	178	0,48	109
NiMo/A-K(3)	168	0,46	110
ASA15	312	0,52	67
ASA25	384	0,71	74
ASA75	115	-	-
CoMo/ASA15	205	0,37	72
CoMo/ASA25	239	0,45	82
CoMo/ASA75	68	0,24	144
ASA25-Na(3)	158	0,68	76
CoMo/ASA25-Na(3)	133	0,48	78

 A_{BET} = área superficial especifica BET; PV= volumen de poro; DP= diámetro promedio de poro. A = γ -Al₂O₃; ASA = aluminosilicatos amorfos. (x) = contenido nominal de Na y K. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al).

Como se puede observar, el área superficial de los soportes y el volumen de poro disminuyen luego de la incorporación de Na y K. También se puede observar la disminución en estas propiedades luego de la incorporación de los metales Co, Ni, Mo. El deterioro en las propiedades texturales luego de la incorporación de los diferentes metales a los soportes puede ser atribuido al bloqueo de los poros en el soporte. Respecto a la variación en las características superficiales de los soportes ASA en función de la relación Si/(Si+Al), no hubo ninguna tendencia, sin embargo es de notar una diferencia significativa entre el soporte ASA75 y los soportes ASA15 y ASA25.

2.1.2 Distribución de Afinidad de Protones (PAD) En la Figura 2 se presentan las curvas de PAD para la γ -Al₂O₃ y la γ -Al₂O₃ modificada con Na y con K.

Figura 2. Curvas de PAD para la γ -Al₂O₃, la γ -Al₂O₃ modificada con Na (a) y la γ -Al₂O₃ modificada con K (b). A = γ -Al₂O₃. (x) = % en peso nominal de K y Na respectivamente.



Los resultados indican que la modificación de la alúmina con Na (2 y 3% p) y K (1 y 3% p), genera una disminución en la concentración de los grupos OH tipo III y tipo II, indicando cierta selectividad de los metales alcalinos a adsorberse en los sitios más ácidos de la γ -Al₂O₃. Respecto al comportamiento de los sitios tipo IB no se presenta una tendencia luego de la modificación con el Na y el K. En el caso de la modificación con 2% de Na, esta genera una disminución en la concentración de los sitios tipo IB de la alúmina, sin embargo con el 3 % de Na estos grupos no parecen modificarse. Respecto a la modificación con K, tanto el 1% como el 3% generan una disminución en la concentración de los sitios tipo IB de la alúmina, pero la reducción de estos sitios es mayor para el 2% que para el 3%.

En la Figura 3 se presentan las curvas de PAD para los catalizadores CoMo/A-Na, CoMo/A-K y NiMo/A-K.

Figura 3. Curvas de PAD para los catalizadores CoMo/A-Na (x) (a), CoMo/A-K (x) (b) y NiMo/A-K(x) (c).A = γ -Al₂O_{3.} (x), x = % en peso nominal de K y Na respectivamente.



En la Figura 3 se pueden observar tres picos bien definidos en las regiones correspondientes a los grupos OH tipo III, IA y IB de la alúmina, según la clasificación de Knözinger *et al.* [33]; como la muestra la figura, la adición de los metales alcalinos a los catalizadores genera una disminución en la intensidad de los picos en los rangos de pH más altos, para los catalizadores dopados con K, la modificación con 3% de este metal genera un desplazamiento de la curva hacia rangos de pH más bajos. El comportamiento de las curvas de PADs para los catalizadores puede indicar una disminución en su acidez luego de la modificación con Na y K.

En la Tabla 5 se muestra para algunos de los catalizadores estudiados la cuantificación de los tipos de grupos OH en (mmol H^+g^{-1}).

Catalizadar	Tipo de sitio (mmol H ⁺ g ⁻¹ cat)					
Catalizadoi		IIA	IA	IB		
A	2,596	1,25	0,602	0,727		
A-Na(2)	2,022	0,996	0,593	0,613		
A-Na(3)	1,878	0,92	0,791	1,016		
A-K(1)	2049	0,492	0,467	0,493		
A-K(3)	2178	0,389	0,678	0,692		
CoMo/A	1,535	0,155	0,472	0,321		
CoMo/A-K(1)	0,581	0,187	0,156	0,192		
NiMo/A	0,415	0,028	0,114	0,256		
NiMo/A-K(1)	0,243	0,114	0,080	0,183		
CoMo/ASA75	1,012	0,218	0,785	0,465		

Tabla 5. Cuantificación de los tipos de grupos OH en (mmol H+g-1) para algunos de los catalizadores estudiados.

ASA = aluminosilicatos amorfos. A = γ -Al₂O₃. (x), x = contenido másico nominal de K y Na. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al).

En la Tabla 5 se puede observar la disminución en la concentración de los grupos OH de la alúmina, principalmente en los tipo III y IIA cuando es modificada con Na y K; también se puede ver la disminución de todos los grupos OH de la alúmina cuando son impregnadas las fases activas.

La Figura 4 muestra las curvas de PADs para los catalizadores soportados en ASA (a) y para los catalizadores CoMo/ASA25 y CoMo/ASA25–Na (3%) (b). Aunque los grupos OH para los soportes ASA no están totalmente definidos, éstos pueden ser analizados utilizando como referencia los sitios establecidos para la alúmina, como se reporta en otras investigaciones [39, 40]. Se observa un pico ubicado en pH 3 para el catalizador CoMo/ASA75; este pico puede ser relacionado a los sitios con características ácidas similares a las del tipo III de la alúmina, que corresponde a los sitios más ácido de acuerdo con los rangos reportados en la literatura [31,41]. Por otra parte, un pico en pH de 6 atribuido al grupo silanol aparece debido a la presencia de sílice [39].

Referente al soporte ASA15, al catalizador CoMo/ASA15 y al catalizador CoMo/ASA25, el primer pico en el pH de 4,3 y el pico final a un pH de 10, indican la presencia de sitios con características ácidas similares a los sitios tipo IIA y IB de la alúmina, respectivamente [31,41]. El pico intermedio que se observa a un pH alrededor de 8, representa a los grupos siloxanos presentes en estos materiales; sin embargo, este pico también es atribuido a la aparición de nuevos centros OH en la superficie de la γ-Al₂O₃, gracias a que el materia fue sintetizado mediante el método sol-gel [39]. Según los resultados la Fig. 4, el catalizador CoMo/ASA75 presenta sitios ácidos más fuertes que el resto de catalizadores soportados en ASA, como lo muestra la ubicación de los picos en los rangos de pH más bajos. Este catalizador presenta la relación Si/(Si+AI) más alta y de acuerdo con otros autores, un incremento en el contenido de Si conlleva a un aumento en la fuerza ácida de los soportes ASA [42].

Figura 4. Curvas de PAD para los catalizadores soportados en ASA (a) y para los catalizadores CoMo/ASA25 y CoMo/ASA25–Na (3%) (b). ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+AI). (x), x = % en peso nominal de Na.



2.1.3 UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS). La Figura 5 muestra los espectros de UV-DRS en el rango de los 200-800 nm para los catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃, modificados con Na y con K, respectivamente. De acuerdo a lo reportado en la literatura [43-47], en la región que comprende los 200 y 400 nm, se pueden identificar las bandas correspondientes a las especies monoméricas de Mo^{VI} en simetría de coordinación

tetraédrica (250-280 nm) y las especies poliméricas de Mo^{VI} en coordinación octaédrica (290-330 nm). Las bandas referentes a las especies de Co octaédrico y tetraédrico pueden ser identificadas en la región visible del espectro.

Figura 5. Espectros de UV-DRS para los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-Na(x) en el rango de los 200-400 nm (a) y 400-800 nm (b) y para los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-K(x) en el rango de los 200-400 nm (c) y 400-800 nm (d). (x), x = % en peso nominal de K y Na respectivamente. A = γ -Al₂O₃.



En la figura 5 se puede observar una disminución en las bandas asociadas al Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica cuando los catalizadores son modificados con Na y con K. Resultados similares fueron encontrados por Lycourghiotis *et al.* [48], concluyendo que las modificaciones con Na favorecen la formación de Mo^{VI} en coordinación tetraédrica sobre las especies Mo^{VI} en coordinación octaédrica; además, el incremento en la relación Na/Co, conlleva a perturbaciones causadas por la presencia del metal alcalino, que propician la formación de MoO₄ a expensas de las dos especies, poliméricas y monoméricas de Mo^{VI} en coordinación tetraédrica y octaédrica, que constituyen la denominada mono capa de MoO₃.

En la Figura 6 se puede observar los espectros de UV-DRS en el rango de los 200 -800 nm para los catalizadores soportados en ASA. Al igual que para los catalizadores CoMo soportados γ -Al₂O₃, esta figura muestra las bandas relacionadas con las especies de Co y Mo. En la Figura 6 se puede observar una disminución en las bandas atribuidas a las especies de Mo^{VI} en coordinación tetraédrica y octaédrica al aumentar el contenido de Si en lo soportes ASAs. Para los catalizadores CoMo/ASA15 y CoMo/ASA25, el triple pico alrededor de los 600 nm no muestra cambios significativos; sin embargo, para el catalizador CoMo/ASA75 hay una disminución en su intensidad.

Figura 6 Espectros de UV-DRS para los catalizadores soportados en ASA en el rango de los 200-400 nm (a) y 400-800 nm (b). ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+AI).


Este triple pico está asociado, al igual que para los catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃, a las especies de Co en coordinación tetraédrica (CoAl₂O₄), la disminución de esta triple banda para el catalizador CoMo/ASA75 respecto a los otros catalizadores soportados en ASA, se puede atribuir a la disminución en el contenido de Al en el soporte ASA75 respecto a los soportes ASA15 y ASA25 [51]. Para el catalizador CoMo/ASA75, también es posible ver un que la intensidad del espectro alrededor de los 700 nm es mayor que la de los demás catalizadores soportados en ASA, lo cual puede indicar una mayor concentración de la especie Co₃O₄ en este catalizador respecto a los catalizadores soportados en ASA15 y ASA25 [51].

En la Figura 7 se puede ver los espectros de UV-DRS en el rango de los 200-800 nm para los catalizadores NiMo/A modificados con K. Las especies de Mo^{VI} octaédrico y tetraédrico se encuentran en la misma región del espectro que para los catalizadores con fase activa CoMo (200-400 nm).

Figura 7. Espectros de UV-DRS para los catalizadores NiMo/A, NiMo/A-K(x) en el rango de los 200-400 nm (a) y 400-800 nm (b), x = % en peso nominal de K. A = γ -Al₂O₃.



En la figura 7 se puede observar una disminución en la intensidad de las bandas referentes al Mo^{VI} en coordinación octaédrica y tetraédrica al aumentar el contenido de K, este resultado es similar al presentado por los catalizadores CoMo/A, cuando son modificados con los metales alcalinos. Respecto a las especies de Ni y de acuerdo a lo reportado en la literatura, en la región del espectro alrededor de los 420 nm se encuentran las especies de Ni²⁺ en coordinación octaédrica al igual que en la región alrededor de los 700 nm. En la región comprendida entre los los 590 y 650 nm, se pueden identificarlas especies de Ni en coordinación tetraédrica [52-54].

Como se puede observar en la Figura 7, una disminución en la intensidad del espectro en las regiones alrededor de los 420 y 700 nm se presenta cuando el catalizador es modificado con K y sigue esta tendencia al aumentar el contenido del metal alcalino en el catalizador, este fenómeno puede ser atribuido a la disminución de las especies de Ni²⁺ en coordinación octaédrica. Por el contrario, un aumento en el contenido de K genera un incremento en la intensidad de las bandas atribuidas a especies de Ni²⁺ en coordinación tetraédrica, las cuales pueden estar presente debido a la formación del compuesto NiAl₂O₄, que resultan de la interacción del Ni con el soporte [52].

2.1.4 Difracción de Rayos X (DRX) Los difractogramas de los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-Na(3), CoMo/A-K(3) y los catalizadores soportados en ASA, se muestran en la Figura 8. En esta se pueden observar los picos característicos de la γ -Al₂O₃ con baja cristalinidad para los catalizadores soportados en alúmina. En los perfiles cristalográficos no se evidencia la presencia de picos relacionados a las fases de Co y Mo, lo cual es un indicio de una buena distribución de los metales en el soporte [42].

Los perfiles cristalográficos de los catalizadores soportados en ASA son los típicos de los aluminosilicatos de naturaleza amorfa [55,56]. En estos no se observaron

señales atribuidas a las fases de Co y Mo al igual que para los catalizadores soportados en alúmina.

En los difractogramas de los catalizadores modificados con Na y K, no se logran identificar picos referentes a la formación de cristales de Na₂MoO₄ ni de K₂MoO₄, como se reporta en la literatura [48,49]; estos compuestos son detectados mediante DRX cuando el contenido del metal alcalino es lo suficientemente alto (Na>5%, K>5%); sin embargo, es posible que estén presentes para contenidos menores y su tamaño sea muy pequeño para ser detectados mediante esta técnica.

Figura 8. Resultados de DRX para los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-Na(3), CoMo/A-K(3) y los catalizadores soportados en ASA. A = γ -Al₂O₃. (x), x = % en peso nominal de K y Na respectivamente. ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al).



2.1.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) En la Figura 9 se observan las micrografías y el análisis EDS del Mo para los catalizadores CoMo/ASA15, CoMoASA75 y CoMo/A-Na (3) en su estado oxidado.



Figura 9. Micrografías y análisis EDS de (a) CoMo/ASA15; (b) CoMo/ASA75 y (c) CoMo/A-Na(3).

En la Figura 9 se puede observar una distribución uniforme del Mo para los catalizadores CoMo/ASA15 y CoMo/A-Na(3) en la superficie estudiada, a diferencia del catalizador CoMo/ASA75; el cual presentó una pequeña zona con mayor intensidad respecto al resto del catalizador, lo cual puede dar indicios de la formación de aglomerados de Mo.

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

2.2.1 Actividad catalítica La actividad catalítica de los diferentes catalizadores se encuentra reportada en la Tabla 6. Según esta, todos los soportes sin modificar muestran capacidad para la transformación de guayacol. La γ -Al₂O₃ presenta la

constante de reacción más alta de todos los soportes estudiados, la cual es similar a la de los catalizadores Pt/A y CoMo/ASA15. En referencia a los catalizadores sulfurados, el catalizador NiMo/A es el que presenta mayor actividad catalítica, demostrando la influencia de la fase metálica sulfurada cuando se compara con la actividad de la γ -Al₂O₃. De los catalizadores soportados en ASA, el CoMo/ASAS15 presenta la actividad más alta y ligeramente menor a la observada para el catalizador CoMo/A.

Catalizador	k _{gua} [g⁻¹min⁻¹ml]	Catalizador	k _{gua} [g⁻¹min⁻ ¹ml]
A	0,5	ASA25	0,3
A-K(3)	0,0013	ASA15	0,23
A-Na(3)	0,0012	CoMo/ASA15	0,55
CoMo/A	0,65	CoMo/ASA25	0,34
CoMo/A- Na(1)	0,6	CoMo/ASA75	0,18
CoMo/A- Na(2)	0,32	ASA25-Na(3)	0,08
CoMo/A- Na(3)	0,25	CoMo/ASA25- Na(3)	0,26
CoMo/A-K(1)	0,33	NiMo/A	0,72
CoMo/A-K(3)	0,17	NiMo/A-K(1)	0,24
Pd/A	0,88	NiMo/A-K(3)	0,09
PdPt/A	0,9	Pt/A	0,41

Tabla 6. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores estudiados.

 $A = \gamma - AI_2O_3$. ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+AI). (x), x = % en peso nominal de K y Na respectivamente.

En la Tabla 6 también se puede observar una tendencia a la disminución en la actividad catalítica de los catalizadores soportados en ASA, al incrementar la relación Si/(Si+Al) del soporte.

Respecto a los catalizadores conformados por metales nobles Pd, Pt y PdPt; se puede observar que el catalizador Pt/A presenta la menor actividad catalítica, similar a la mostrada por la γ -Al₂O₃. Los catalizadores PdPt/A y Pd/A, que poseen actividades similares y fueron los más activos en la HDO de guayacol de todos los catalizadores evaluados.

Concerniente a la modificación de los catalizadores con Na y K, ambos metales alcalinos generan un efecto negativo sobre la actividad. Para el catalizador CoMo/A la modificación con el 1% de Na, no genera cambios significativos; sin embargo, la adición de 1% de K y de 2 y 3% de Na, conlleva a una disminución de hasta del 50% la velocidad de reacción. Un efecto similar se presenta al modificar el catalizador NiMo/A con K. Para el catalizador soportado en ASA modificado con 3% de Na, la disminución en la constante cinética, no es tan marcada como para los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃.

La comparación de las constantes de velocidad entre los soportes modificados con Na y K revela claramente el efecto que tienen estos metales alcalinos sobre la actividad catalítica. La alúmina dopada con 3% de Na y con 3% de K presenta una constante de velocidad inicial cercana a cero, y la actividad del soporte ASA25-Na(3%) es mucho menor comparada con la del mismo soporte sin Na.

2.2.2 Selectividad La Figura 10 muestra en rendimiento hacia los diferentes productos para los soportes en el HDT de guayacol.

Figura 10. Rendimiento a productos con los soportes A, ASA15, ASA25 y ASA75 a una conversión de 30% de guayacol. A = γ -Al₂O₃ ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al).



Se puede observar en la Figura 10 que la γ -Al₂O₃ y los soportes ASA utilizados como catalizadores, llevan a la formación de catecol como producto principal y que no hubo formación de fenol ni de compuestos desoxigenados. Además del catecol, también se observó la presencia de 1,2-dimethoxybenzene y 2-methoxy-4-methylphenol.

Con base en los resultados reportados en la Tabla 6 y el rendimiento de los soportes presentados en la Figura 10, 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 cuando es utilizada como catalizador, lo cual coincide con lo reportado por diferentes autores [18,25]. En relación a los compuestos metilados, estos son

indeseados ya que son altamente refractarios hacia la HDO; la formación de estas moléculas es atribuida a la acidez del soporte [25]. Referente a los soportes ASA, estos tampoco propician la formación de compuestos desoxigenados, observándose también compuestos metilados.

Esquema de reacción

La Figura 11 muestra el esquema de reacción para el guayacol basado en el propuesto por Van Ngoc *et al.* [57], y modificado teniendo en cuenta los productos de reacción encontrados en este trabajo.

Figura 11. Esquema de reacción HDO de guayacol con los diferentes catalizadores estudiados.



De acuerdo a los productos observados durante las reacciones y la información reportada en la literatura, se han propuesto dos posibles rutas de reacción para el guayacol: desmetilación (DME) y desmetoxilación (DMO) (Figura 11); en la primera se rompe el enlace O-metilo del guayacol, dando como producto catecol y como subproducto metano o CH_3^+ que puede actuar 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 [57]. 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.

Productos totalmente desoxigenados como el benceno, tolueno y ciclohexano solo se produjeron con los catalizadores soportados en alúmina y con el catalizador CoMo/ASA15 en pequeñas cantidades. Respecto a la distribución de productos para los catalizadores CoMo/A, en estos se evidenció la presencia de metanol para conversiones superiores a 30%, lo cual fue confirmado mediante GC-MS; la presencia de metanol como producto de reacción indica que la transformación de guayacol también sucede a través de la ruta DMO. En el caso de los catalizadores soportados en ASA, el tiempo de aparición del fenol siempre es mayor al del catecol; adicionalmente, no se detectó metanol en los productos de reacción, lo cual puede indicar que la formación de fenol sólo se produjo a través de la ruta DME. Respecto al catalizador CoMo/ASA25, la relación fenol/catecol fue mayor cuando éste fue modificado con Na. La presencia de fases de Co y Mo sulfuradas en los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃, conlleva a la formación de fenol, cresol y compuestos desoxigenados como tolueno, benceno y ciclohexano, sin embargo, no se observó tolueno con los catalizadores modificados con Na y K. Para todos los catalizadores modificados con Na y K, excepto para los catalizadores NiMo/A-K(3) y CoMo/A-Na(1), la cantidad de fenol siempre se mantiene superior a la del catecol. La desviación máxima en el balance de masa, para todas las reacciones, estuvo cerca al 6%, lo que puede indicar que no hubo formación de coque bajo las condiciones de reacción.

Rendimiento hacia productos y grado de desoxigenación de los catalizadores estudiados.

El rendimiento hacia los diferentes productos de reacción a 30% de conversión con los catalizadores CoMo/A modificados con Na se presenta en la Figura 12; en

ésta se puede observar como la adición de Na al soporte genera un incremento en el rendimiento hacia la producción de fenol para los catalizadores con 2 y 3% del metal alcalino; también se puede observar una disminución en la producción de catecol y de compuestos metilsustituidos como cresol. Es de notar que la distribución de productos para los catalizadores CoMo/A-Na(2) y CoMo/A-(3) es muy similar, indicando que la adición de cantidades superiores al 2% de Na, no genera más cambios en la selectividad.

Figura 12. Rendimiento de productos para los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-Na(X) a una conversión de 30% de guayacol. (x), x = % en peso nominal de Na. A = γ -Al₂O₃.



El rendimiento de los catalizadores CoMo/A y NiMo modificados con K a 30% de conversión se muestra en la Figura 13; el efecto generado por la adición de K al catalizador CoMo/A es similar al generado por la adición de Na, en este sentido la adición de los metales alcalinos genera un incremento en la producción de fenol y una disminución en la producción de catecol y cresol, lo que quiere decir que son más hidrodesoxigenantes.

Figura 13. Rendimiento a productos con la alúmina, los catalizadores CoMo/A, NiMo/A, CoMo/A-K(x) y NiMo/A-K(x) a una conversión de 30% de guayacol. (x), x = % en peso nominal de K. A = γ -Al₂O_{3.}



En el caso del catalizador CoMo/A-K(1%), la adición de 1% de K genera un efecto similar a la adición de 2% de Na para el catalizador CoMo/A-Na(2%), pero una mayor producción de ciclohexano. Referente al catalizador NiMo/A modificado con K y sin modificar, se puede notar que la adición del metal alcalino no genera un aumento significativo en la producción de fenol como ocurrió con el catalizador CoMo/A, pero si genera un incremento en la formación de ciclohexano. La modificación del catalizador NiMo/A con K produce, al igual que para el catalizador CoMo/A, disminución en la aparición de catecol.

La Figura 14 presenta la distribución de productos para la HDO de guayacol a una de conversión de 30% para los catalizadores soportados en ASA; en ésta se puede observar que no hay cambio significativo en la selectividad como función de la relación Si/(Si+Al). Además, para estos catalizadores no se observó la

presencia de compuestos totalmente desoxigenados. El producto 1,2dimetoxibenceno no fue detectado con el catalizador CoMo/ASA-Na(3).

Figura 14. Rendimiento a productos para los catalizadores CoMo/ASAxx a una conversión de 30% de guayacol. ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al). (x), x = % en peso nominal de Na.



La Figura 15 muestra el rendimiento de productos para los catalizadores Pd y PdPt soportados en γ -Al₂O₃ a 30% de conversión; en esta se observa que los catalizadores muestran un rendimiento similar hacia la producción de fenol y catecol; sin embargo, el catalizador Pt/A presenta un mayor rendimiento hacia compuestos totalmente desoxigenados como el ciclohexano y tolueno, la producción de cresol en estos catalizadores fue muy baja, dificultando su cuantificación. En la Figura 15 se observa que los catalizadores muestran un rendimiento similar hacia la producción de fenol y catecol; sin embargo, el catalizador pt/A presenta un mayor se catalizadores muestran un rendimiento similar hacia la producción de fenol y catecol; sin embargo, el catalizador Pt/A presenta un mayor rendimiento hacia compuestos totalmente

desoxigenados como el ciclohexano y tolueno, la producción de cresol en estos catalizadores fue muy baja, dificultando su cuantificación. La combinación de los metales nobles en el catalizador PdPt/A no genera un aumento en el grado de desoxigenación del guayacol, la selectividad de este catalizador es parecida a la presentada por el catalizador Pd/A.

Figura 15. Rendimiento a productos con los catalizadores Pd/A, Pt/A y PdPt/A a una conversión de 30% de guayacol. A = γ -Al₂O_{3.}



La Tabla 7 muestra el grado de desoxigenación de los catalizadores evaluados a 30% de conversión; se observa claramente un incremento en el grado de desoxigenación para los catalizadores cuando estos son modificados por los 2 metales alcalinos. Comparando el efecto generado por el Na y el K, este último genera el mismo efecto sobre el grado de desoxigenación con menor cantidad impregnada. Respecto a los catalizadores NiMo, la adición de K no genera un cambio tan alto en el grado de desoxigenación como lo genera sobre el catalizador CoMo. Al comparar la selectividad hacia la HDO de guayacol entre los

catalizadores soportados en ASA, no se presenta una tendencia clara respecto al grado de desoxigenación en función de la relación Si/(Si+Al).

Catalizador	%HDO	Catalizador	%HDO
CoMo/A	0,109	CoMo/ASA15	0,079
CoMo/A-Na(1)	0,109	CoMo/ASA25	0,054
CoMo/A-Na(2)	0,204	CoMo/ASA25- Na(3)	0,127
CoMo/A-Na(3)	0,214	CoMo/ASA75	0,071
CoMo/A-K(1)	0,205	Pd/A	0,2
CoMo/A-K(3)	0,208	PdPt/A	0,201
NiMo/A	0,086	Pt/A	0,246
NiMo/A-K(1)	0,093		

Tabla 7. Grado de desoxigenación de los catalizadores evaluados a 30% de conversión.

A = γ -Al₂O₃, ASA = aluminosilicatos amorfos. ASAxx, xx = relación molar Si/(Si+Al). (x), x = % en peso nominal de Na y K respectivamente.

Por otra parte, el catalizador CoMo/ASA25-Na(3) presenta un incremento en el su grado de HDO, comparado con el mismo catalizador sin modificar. El grado de desoxigenación alcanzado con los catalizadores de Pd y Pt también es reportado en la Tabla 7; en ésta se puede observar que de todos los catalizadores estudiados, el catalizador Pt/A presenta la mayor selectividad hacia la formación de compuestos desoxigenados. Respecto al grado de desoxigenación alcanzado por el catalizadores Pd y PdPt/A, éste es similar al valor máximo alcanzado por el catalizador CoMo/A cuando es dopado con Na y K. Si se observa la Figura 15, en donde se muestra que el rendimiento de los catalizadores de Pd y Pt es principalmente hacia compuestos totalmente desoxigenados, y se correlaciona con el grado de desoxigenación, se puede resaltar la alta capacidad que tienen los catalizadores de Pd y Pt para la hidrodesoxigenación de guayacol, en comparación con los catalizadores con fases activas de CoMo y NiMo.

2.2.3 Actividad y selectividad de los catalizadores CoMo/A, CoMo/A-K(1) en la HDO de una mezcla de moléculas oxigenadas

Actividad en las reacciones con mezcla de reactivos

En la Tabla 8 se presentan los resultados de actividad para las reacciones con metil-isobutil-cetona, etil-heptanoato y guayacol, utilizando catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃. Bajo las condiciones utilizadas en este estudio, la reactividad de la cetona es claramente superior a la presentada por el éster carboxílico y el guayacol, siguiendo el siguiente orden cetona > guayacol > éster. El comportamiento del catalizador cuando se realiza pruebas con la mezcla, muestra una disminución en la actividad catalítica para todas las moléculas, pero el orden de reactividad es el mismo que para la HDT de las moléculas individualmente.

Tabla 8. Activida	d catalítica pa	ara los catalizad	dores CoMo/A y Co	oMo/A-K(1) en
la HDO de cetona	ı, guayacol y	etil-heptanoato	, individualmente y	/ en mezcla.

k [g ⁻¹ min ⁻¹ ml]	CoMo/A	CoMo/A-K(1)
k _{gua}	0,65	-
k _{etil}	0,31	-
k _{cetona}	4,2	-
k _{cetona-m}	1,36	2,12
k _{etil-m}	0,14	0,05
k _{gua-m}	0,35	0,23

A = γ -Al₂O₃. (x), x = % en peso nominal de K. k_i = constante inicial de reacción para el reactivo *i*. k_i . *m* = constante inicial de reacción para el reactivo *i* en mezcla.

En cuanto a la modificación con K del catalizador CoMo/γ-Al₂O₃, ésta genera una disminución en la actividad para la transformación del guayacol y del etil-

heptanoato; por el contrario, genera un aumento en la actividad catalítica respecto a la cetona.

Selectividad en las reacciones con mezcla de reactivos

La Figura 16 muestra el esquema de reacción propuesto para la transformación de etil-heptanoato utilizando el catalizador CoMo/A. Los productos principales de la reacción encontrados fueron heptano y ácido heptanoico, la concentración del primero se incrementa a lo largo de la reacción mientras que la del ácido heptanoico llega a un punto máximo y luego decrece. De acuerdo a los tiempos de aparición de los productos, el éster primero es transformado a ácido heptanoico y posteriormente a heptano; la distribución de productos para la reacción del etil-heptanoato al estar presente en mezcla, indica solamente la formación de ácido hetanoico.

Figura 16. Esquema de reacción para la HDO de etil-heptanoato usando como catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃



Respecto a la reacción con metil-isobutil-cetona con el catalizador CoMo/A se presentaron como productos principales metil-pentano, 4-metil-2-penteno, 4-metil-1-penteno, metil-pentano, decano y 5-metil-5-undecano cuando fue ensayada individualmente.

En la Figura 17 se presenta un posible esquema de reacción para la cetona, teniendo en cuenta los productos observados en la reacción con mezcla.

Figura 17. Esquema de reacción para la HDO de metil-isobutil-cetona usando como catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃



En la Figura 18 se muestra el rendimiento de la reacción con cetona al estar en mezcla.

Figura 18. Rendimiento a productos con los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-K(1) en la HDO de metil-isobutil-cetona en mezcla, a una conversión de 30%. A = γ -Al₂O_{3.} (x), x = % en peso nominal de K.



En la Figura 18 se puede observar que el rendimiento de la cetona solo se da hacia metil-pentano y metil-penteno, esto indica que la presencia del guayacol y del etil-heptanoato inhibe formación de productos como decano y 5-metil-5undecano cuando se utiliza el catalizador CoMo/A. También se puede observar en la Figura 18 un incremento en el rendimiento hacia 2-metil-pentano cuando el catalizador CoMo/A es modificado con K.

La Figura 19 muestra el rendimiento del guayacol hacia los diferentes productos con los CoMo/A y CoMo/A-K(1), cuando se encuentra en mezcla. En los resultados de rendimiento para la reacción con guayacol en mezcla, no se encontró presencia de productos totalmente desoxigenados como benceno, tolueno o ciclohexano, lo cual indica que la presencia de la metil-isobutil-cetona y el etil-heptanoato inhibe la HDO del guayacol.

Figura 19. Rendimiento a productos en la HDO de guayacol con los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-K(1) en mezcla a una conversón de 30%. A= γ -Al₂O_{3.} (x), x = % en peso nominal de K.



3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON Na Y K DE LOS CATALIZADORES CoMo/A, NiMo/A Y CoMo/ASA25 SOBRE LA HDO DE GUAYACOL

Los resultados de actividad reportados en la Tabla 6 indican una disminución en la constante de velocidad inicial del guayacol cuando los catalizadores son modificados con Na y K. Esta disminución en la actividad catalítica es más evidente al aumentar el contenido de los metales alcalino. La reducción en la velocidad de reacción para la transformación de guayacol puede estar relacionada al bloqueo de los sitios ácidos del soporte debido a la adsorción del Na o K en estos sitios, que según lo muestran los resultados de actividad y selectividad para los soportes, pueden actuar como sitios activos para la transformación de guayacol. Este bloqueo de los sitios ácidos en el soporte es confirmado por las curvas de PAD y su cuantificación para la γ -Al₂O₃ y la γ -Al₂O₃ modificada con Na y K. Estos resultados muestran una disminución en la concentración principalmente de los sitios tipo III y II de la alúmina después de la modificación con los metales alcalinos. Los resultados de actividad para la alúmina modificada y sin modificar con los metales alcalínos y los resultados de PAD, sugieren que los sitios tipo III y tipo II de la alúmina son los principales responsables de la transformación del guayacol vía DME sobre el soporte. Para el catalizador CoMo/ASA25 se presenta un resultado similar al ser modificado con Na; la comparación entre la curva de PAD del catalizador dopado con Na y sin dopar (Figura 4b) muestra una reducción en el pico asociado al pH más alto, acompañado de una disminución en su actividad. En este sentido, el sodio bloquea los sitios ácidos del soporte, al igual que para la alúmina, inhibiendo la transformación del guayacol vía DME sobre los sitios ácidos del soporte.

Los datos obtenidos con los resultados de DRS también proporcionan información acerca del por qué la disminución de la actividad catalítica cuando los catalizadores son modificados con Na y K. Tanto para los catalizadores CoMo/A y NiMo/A, la adición de los metales alcalinos genera una disminución en las especies de Mo en coordinación octaédrica y tetraédrica; estas especies indican la presencia de fases de Mo, que al ser sulfurada conforman los sitios activos para las reacciones de HDS, los cuales, según lo sustentan diferentes investigaciones, son similares a los sitios activos para la HDO [38]. Por lo tanto, la disminución en la formación de estas especies octaédricas y tetraédricas de Mo cuando el catalizador está en estado oxidado debido a la modificación del catalizador con Na y K, puede significar una disminución en la concentración de los sitios activos del catalizador luego de la sulfuración; dicha disminución conllevaría a una pedida de actividad para la transformación del guayacol. Adicionalmente, los resultados de DRS muestran el posible incremento en las fases CoAl₂O₄, en el caso de los catalizadores CoMo/A, y de NiAl₂0₄ en el caso de los catalizadores NiMo/A, que se presentan como resultado de la interacción de los metales promotores Co y Ni con el soporte, éstas fases se han considerado como inactivas en las reacciones de HDS y, posiblemente, también inactivas para las reacciones de HDO de guayacol, dada la posible similitud en los sitios activos entre la HDS y la HDO [54,58-61].

Como se muestra en la sección de resultados, la adición de Na y K genera cambios significativos en la selectividad de los catalizadores. La modificación de los soportes con los metales alcalinos incrementa el grado de desoxigenación en el HDT de guayacol, si se compara con los catalizadores sin modificar. Otro efecto generado por la adición de Na y K, es la disminución en la producción de compuestos metilados, como cresol en el caso de la alúmina y 1,2-dimetoxibenceno y 2-metoxi-4-metilfenol en el caso del catalizador soportado en ASA25, la disminución en la producción de compuestos como resultado de reacciones de metilsustitución, se puede atribuir al bloqueo de sitios ácidos fuertes del soporte, como lo evidencia los resultados de PAD y FTIR, debido a la adición

de Na y K, estos sitios ácidos han sido propuestos como precursores de las reacciones de metilsustitución [25].

El incremento en la HDO de los catalizadores modificados, puede ser atribuido a cambios en la interacción metal-soporte causada por la disminución de la acidez al adicionar los metales alcalinos. Los estudios de TPR realizador por La Parola et al [62, 63] para catalizadores CoMo soportados en alúmina y en ASA, muestran que la interacción entre la fase metálica y el soporte disminuye al disminuir la acidez de este, y que entre menor sea esa interacción, menor es la polarización del enlace Mo-S. Según lo planteado por Harris and Chianelli [64] una disminución en la polarización del enlace Mo-S, podría generar una fase sulfurada más activa para la HDS. Scheffer et al [65] plantea para catalizadores Mo soportados en y-Al₂O₃, sílice y carbón, que una interacción débil entre el Mo y el soporte, puede aumentar el carácter covalente del enlace Mo-S generando un aumento en la actividad para las reacciones de HDS. Bouwens et al. [66] propone la formación de 2 tipos de fases Co-Mo-S, tipo I y tipo II, la formación de la fase Co-Mo-S (I) es relacionada a una interacción fuerte entre la fase activa y el soporte, mientras que la formación de la fase Co-Mo-S (II) a una interacción débil. También muestran en su investigación que la fase con menor interacción con el soporte (tipo II) presenta una mayor actividad para la HDS que la fase tipo (I). La modificación de los soportes con Na o K, puede disminuir su interacción con la fase activa, aumentando la posibilidad de la formación de una fase sulfurada más activa para la HDO, como se registra para la DDS [63-66].

Adicionalmente, el bloqueo de los sitios ácidos del soporte puede promover la adsorción del guayacol en los sitios activos de la fase sulfurada donde la hidrogenólisis del enlace C_{arom}-O tiene lugar, y no en los sitios ácidos del soporte, que promueven la ruta DME y las reacciones de metil sustitución. Los resultados expuestos por Popov *et al.* [21,22], que consisten en el estudio sobre la adsorción de moléculas tipo fenol como el guayacol en catalizadores CoMo/A sulfurados,

plantean que este tipo de moléculas son adsorbidas en los sitios ácidos de la alúmina (Al⁺³) formando especies tipo fenano en la vecindad de los sitios activos de la fase sulfurada (MoS y CoMoS) generando un envenenamiento indirecto de los sitios sulfurados debido a la disminución en la asequibilidad por efectos estéricos. Como se ha propuesto en este trabajo, la modificación de los catalizadores con Na y K, puede bloquear los sitios ácidos en el soporte impidiendo la adsorción del guayacol en ellos y, de esta forma, mejorar el acceso a los sitios activos para la HDO presentes en la fase sulfurada que, a las condiciones utilizadas en este trabajo, serían los responsables del rompimiento del enlace C-O_{arom}. Este fenómeno podría dar otra explicación al incremento en el grado de desoxigenación cuando los catalizadores son modificados con los 2 metales alcalinos.

3.2 INFLUENCIA DE LA FASE ACTIVA EN LA HDO DE GUAYACOL

La variación en la naturaleza de la fase activa de los catalizadores, genera cambios significativos en cuanto a la selectividad y actividad en la HDO de guayacol. Referente a los catalizadores sulfurados, los catalizadores conformados por las fases Ni-Mo muestran ser más activos para la transformación de guayacol que los catalizadores conformados por fases de Co-Mo; sin embargo los resultados de selectividad muestran que los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ tiene mayor rendimiento hacia la formación de productos desoxigenados. Este fenómeno puede indicar una diferencias en el efecto generado por los promotores Ni y Co sobre los sitios activos en el catalizador, como los asociados a la hidrogenólisis del enlace C_{arom}-O. Resultados similares han sido reportados en la literatura concerniente a la HDO de moléculas fenólicas [15,18,67]. En cuanto a las reacciones realizadas con metales nobles, los catalizadores Pd/A y PdPt/A exhiben la mayor actividad para la transformación de guayacol, con un grado de desoxigenación alto en comparación con el resto de catalizadores. Respecto al

catalizador Pt/A, éste presenta la selectividad más alta hacia compuestos desoxigenados. Estas diferencias entre las fases sulfuradas y las fases de metales nobles, han sido ampliamente estudiadas en el HDT de moléculas azufradas, encontrándose que los catalizadores basados en Pd y Pt muestran una mayor capacidad para la hidrogenólisis del enlacen C-O y C-S, en comparación a las fases convencionales de CoMo y NiMo, sin embargo estos últimos son más económicos [68,69].

El proceso de activación también significa una ventaja a la hora de utilizar metales nobles como fases activas; debido a que las cargas de bio-aceites presentan un bajo contenido de azufre, los catalizadores sulfurados pueden sufrir desactivación por pérdida de sitios activos durante largos tiempos de reacción [20,67], dado que los metales nobles no necesitan azufre para su activación, este fenómeno puede evitarse.

3.3 EFECTO DE LA VARIACIÓN EN LA RELACIÓN SI/(Si+AI) EN LA HDO DE GUAYACOL

La variación en la relación Si/(Si+AI) en los catalizadores CoMo/ASA modifica principalmente su actividad como muestran los resultados reportados en la Tabla 6. La reducción en la actividad por el incremento en la cantidad de Si puede ser analizada con la ayuda de los espectros DRS mostrados en la Figura 6. Diferentes hipótesis pueden ser planteadas de acuerdo a los resultados obtenidos. Los espectros de DRS muestran una disminución en las bandas correspondientes a las especies de Mo^{VI} en coordinación octaédrica y tetraédrica con el incremento en el contenido de Si. Estas especies, en especial el Mo^{VI} octaédrico, han sido reportadas como precursores de las fases activas para las reacciones de HDS, por lo cual una disminución en la concentración de estas especies de Mo, podrían

suponer una disminución en la formación de fases activas para la HDO, dada la posible similitud entre los sitios activos para la HDS y HDO [42, 54, 60-61].

En relación con la baja actividad del catalizador CoMo/ASA75, éste presenta la mayor reducción en las especies de Mo mencionadas anteriormente. Además, los resultados encontrados en las micrografías SEM (Figura 9) muestran la posible formación de aglomerados para este catalizador, estos aglomerados pueden corresponder a especies de Mo que no se encuentran uniformemente distribuidos en el soporte, lo cual puede indicar que el alto contenido de Si en catalizador CoMo/ASA75 conlleva a que la dispersión de la fase metálica se vea afectada negativamente [42], y consecuentemente puede generar una baja actividad en la transformación de guayacol.

Comparando la distribución de productos para los catalizadores soportados en ASA y en γ -Al₂O₃, es notable la baja capacidad de los primeros para generar productos totalmente desoxigenados. También es de resaltar que con la utilización de los catalizadores CoMo/ASAxx, no hubo producción de fenol vía DMO. Estos resultados indican una baja capacidad de los catalizadores soportados en ASA para la lograr la hidrogenólisis del enlace C_{arom}-O. Teniendo en cuenta que los 2 soportes tienen la misma fase metálica, este comportamiento puede estar relacionado con diferencias en la fase sulfurada y con la interacción entre la fase sulfurada y los soportes. Como ya ha sido expuesto, el aumento en la acidez del soporte puede incidir en la formación de fases CoMoS o MoS menos activas para la HDS. La literatura reporta que la proporción de sitios ácidos fuertes en los soportes ASA es mayor a la proporción de sitios ácidos fuertes registrada para la alúmina [42], por lo tanto, se puede esperar una mayor interacción entre la fase metálica y el soporte en los catalizadores soportados en aluminosilicatos y como resultado de esa interacción la formación de fases menos activas para la HDO cuando los catalizadores son sulfurados [63-66].

3.4 DESEMPEÑO DELOS CATALIZADORES CoMo/A Y CoMo/A-K(1) EN LA HDO DE UNA MEZCLA DE MOLÉCULAS OXIGENADAS

El análisis de la actividad y selectividad de los catalizadores CoMo/A y CoMo/A-K(1), cuando son ensayados con una mezcla de compuestos oxigenados (metilisobutil-cetona, etil-heptanoato y guayacol), indican un claro efecto de inhibición entre las moléculas estudiadas para la eliminación de los átomos de oxígeno, solamente se observaron productos totalmente desoxigenados con la cetona. En este sentido, las reacciones de hidrogenación y descarboxilación del grupo carboxílico del éster fueron las más afectadas. La modificación con K del catalizador CoMo/A genera un efecto negativo sobre la actividad del guayacol y del éster; sin embargo, genera un efecto positivo en la actividad para la transformación de la cetona y un incremento en la selectividad hacia fenol en el caso del guayacol. El aumento en la actividad para la cetona y el incremento en la selectividad hacia la formación fenol luego de la modificación con K del catalizador CoMo/A, pueden ser atribuidos a una mayor facilidad de las moléculas para acceder a los sitios activos en la fase sulfurada responsables de la HDO. Como se planteó anteriormente, es probable que moléculas tipo fenol como el guayacol puedan adsorberse en los sitios más ácidos de la alúmina en la cercanía de los sitios activos presentes en la fase sulfurada, limitando el acceso de las moléculas por efectos estéricos a dichos sitios activos, los cuales, según los resultados presentados en esta investigación, son los responsables de la hidrogenólisis del enlace Carom-O. La modificación del catalizador con K puede disminuir la adsorción del guayacol en el soporte, evitando que se restrinja el acceso a los sitios activos de la fase sulfurada [21,22].

4. CONCLUSIONES

Los catalizadores constituidos por fases activas de Pd y Pt soportados en γ -Al₂O₃, presentaron la mayor selectividad hacia la HDO de guayacol en comparación con los catalizadores conformados por fases de Ni-Mo y Co-Mo. Sin embargo, la modificación de la alúmina con Na y K incrementó el grado de desoxigenación alcanzado con el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, hasta valores similares a los observados con los catalizadores conformados por fases por fases activas de Pt y Pd.

El bloqueo de los sitios ácidos de la alúmina y la disminución de su acidez como consecuencia de la modificación con Na y K, en catalizadores CoMo y NiMo soportados en gamma alúmina, genera un aumento en la selectividad hacia compuestos desoxigenados en la HDO de guayacol. Un incremento en las reacciones asociadas a las fases metálicas del catalizador responsables de la hidrogenólisis del enlace C_{arom}-O, y una reducción en las reacciones asociadas a la metil sustitución, son atribuidos a la modificación del soporte com los dos metales alcalinos.

El incremento en la relación molar Si/(Si+Al) en catalizadores Co-Mo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASA), conlleva a una disminución de la actividad catalítica para HDO de guayacol, mientras que la selectividad no se afecta significativamente por la variación en el contenido de Si del soporte. Además, los catalizadores soportados en aluminosilicatos mostraron una baja capacidad para la formación de compuestos totalmente desoxigenados en comparación con los catalizadores soportados en alúmina.

La presencia de diferentes moléculas oxigenadas en reacciones de HDO con catalizadores CoMo/γ-Al₂O₃, genera una caída en la actividad catalítica para la

transformación de los diferentes compuestos, si se compara con la actividad registrada cuando son ensayados individualmente. La competencia por los sitios activos del catalizador, así como posibles efectos estéricos de inhibición causados por moléculas como el fenol, pueden generar la caída en la actividad.

5. RECOMENDACIONES

Profundizar el estudio sobre el efecto de la presencia de otras moléculas oxigenadas sobre la HDT de guayacol, utilizando catalizadores de CoMo soportados en alúmina modificada con K o Na

Analizar el desempeño de catalizadores con fases activas de Pd y PdPt soportados en alúmina modificada con Na o K, en la HDO de guayacol, y de otras moléculas oxigenadas.

REREFENCIAS

[1] Capucine Dupont, Rodica Chiriac, Guillaume Gauthier, François Toche, *Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues*, Fuel 115 (2014) 644–651

[2] Pankaj K. Kanaujia, Y.K. Sharma, M.O. Garg, Deependra Tripathi, Raghuvir Singh, *Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 105 (2014) 55–74

[3] Kathlene Jacobson, Kalpana C. Maheria, Ajay Kumar Dalai, *Bio-oil valorization: A review,* Renew. Sust. Energ. Rev. 23 (2013) 91–106

[4] Shuangning Xiu, Abolghasem Shahbazi, *Bio-oil production and upgrading research: A review,* Renew. Sust. Energ. Rev.16 (2012) 4406–4414

[5] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, *Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation*, Appl Catal A-Gen. 397 (2011) 1–12.

[6] P.M. Mortensena, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*, Appl Catal A-Gen 407 (2011) 1– 19

[7] D. C. Elliott and E. G Baker, *en "Energy from Biomass and Wastes X" (D. L. Klass, Eds.)*, p. 765, IGT, Chicago, 1987.

[8] E. G. Baker, D. C. Elliott, *Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils*, Research in Thermochemical Biomass Conversion (1988) 883-895

[9] D. C. Elliott; E. G Baker, *Upgrading Biomass Liquefaction Products through Hydrodeoxygenation,* Biotech. & Bioeng. Symp. 14 (1984) 159

[10] Quan Bu, Hanwu Lei, Alan H. Zacher, Lu Wang, Shoujie Ren, Jing Liang, Yi Wei, Yupeng Liu, Juming Tang, Qin Zhang, Roger Ruanc, *A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin- derived phenols from biomass pyrolysis*, Bioresour. Technol. 124 (2012) 470–477

[11] Edward Furimsky, *Catalytic hydrodeoxygenation*, Appl. Catal. A-Gen. 199 (2000) 147–190

[12] Douglas C. Elliott, *Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils*, Energy Fuels 21 (2007)1792-1815

[13] J Gagnon, S. Kaliaguine, *Catalytic hydrotreatment of vacuum pyrolysis oils from Wood*, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1783.

[14] Rosanna Maggi, Bernard Delmon, *Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass*, Fuel 73 (1994) 671.

[15] Etienne Laurent; Bernard Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes, Appl. Catal. 109 (1994) 77.

[16] E. Laurent, B. Delmon, Influence of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided cobaltmolybdenum/gamma-alumina and nickel-molybdenum/gamma-alumina catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2516. [17] Etienne Laurent, Bernard Delmon, Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation, J. Catal. 146 (1994) 281.

[18] Etienne Laurent, Bernard Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide, Appl. Catal. 109 (1994) 97.

[19] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperatura*, Catal. Today 65 (2001) 257–264

[20] T.-R. Viljava, R.S. Komulainen, A.O.I. Krause, *Effect of H*₂S on the stability of $CoMo/\gamma$ -Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation, Catal. Today 60 (2000) 83–92

[21] Andrey Popov, Elena Kondratieva, Jean-Pierre Gilson, Laurence Mariey, Arnaud Travert, Francoise Maugé, *IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation*, Catal. Today 172 (2011) 132–135

[22] Andrey Popov, Elena Kondratieva, Laurence Mariey, Jean Michel Goupil, Jaafar El Fallah, Jean-Pierre Gilson, Arnaud Travert, Françoise Maugé, *Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts*, J. Catal. 297 (2013) 176–186

[23] C. Sepúlveda K. Leiva, R. Garcíaa, L.R. Radovic, I.T. Ghampsond, W.J. DeSistod, J.L. García Fierro, N. Escalona, *Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons*, Catal. Today 172 (2011) 232–239

[24] Maria Ferrari, Bernard Delmon, Paul Grange, *Influence of the impregnation* order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions, Carbon 40 (2002) 497–511

[25] Van Ngoc Bui, Dorothée Laurenti, Pierre Delichère, Christophe Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, Appl. Catal. B: Environ 101 (2011) 246–255

[26] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Alvarez-Galvan, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts*, Appl. Catal. B: Environ 92 (2009) 154–167

[27] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, *Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts*, Catal. Today 147 (2009) 239–246

[28] S. Echeandia, B. Pawelec, V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al*₂O₃, An approach to O-removal from bio-oils, Fuel 117 (2014) 1061–1073

[29] V. La Parola, G. Deganello, S. Scirè, and A.M. Venezia, *Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates*, J. Solid State Chem. 174 (2003) 482–488

[30] C. Contescu, J. Jagiello, J.A. Schwarz, in: J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs,
G. Poncelet, P. Grange (Eds.), *Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts*, Stud. Surf. Sci. Catal. 1995, pp. 237–252.

[31] C. Contescu, J. Jagiello, J.A. Schwarz, *Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface*, Langmuir 9 (1993) 1754–1765.

[32] M. Adachi, C. Contescu, J.A. Schwarz, *The Use of Proton Affinity Distributions for the Characterization of Active Sites of Alumina-Supported Co–Mo Catalysts*, J. Catal. 158 (1996) 411–419.

[33] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catalytic Aluminas: *Surface Models and Characterization of Surface Sites*, Catal. Rev – Sci. Eng. 17 (1978) 31–70

[34] Vera C. y Aragón R. *Evidencia óptica de semiconducción directa en* γ -*Bi*₂*MoO*₆. ISSN 1850-1158.

[35] Laurent E, Centeno A., Delmon B, *Coke formation during the hydrotreating of biomass pyrolysis oils: influence of guaiacol type compounds*, Stud. Surf. Sci. Catal. 88 (1994) 573-578.

[36] Gevert B., Otterstedt J., Massoth F, *Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols*, Appl. Catal. A: Gen 31 (1987) 119- 131.

[37] James B. Miller, Edmond I. Ko, *Control of mixed oxide textureal and acidic properties by the sol-gel method*, Catal. Today 35 (1997) 269-292

[38] Sergio R. de Miguel, Osvaldo A. Scelza, Alberto A. Castro, *Characterization* γ alumina doped with Li and K by infrared studies of CO adsorption and Al-NMR, Topics in Catalysis 1 (1994) 87-94

[39] Teresa J. Bandosz, Chuan Lin, and James A. Ritter, *Porosity and Surface Acidity of SiO*₂–*Al*₂O₃ *Xerogels*, J. Colloid Interface Sci. 198, 347–353 (1998)

[40] Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I. y Schwarz, J.A., *Proton Affinity Distributions of* TiO_2 -SiO₂ and ZrO_2 -SiO₂ Mixed Oxides and Their Relationship to Catalyst Activities for 1-Butene Isomerization, J. Catal. 1995. 157(1): p. 244-258.

[41] Contescu, A. Contescu, J.A. Schwarz, *Thermodynamics of Proton Binding at the Alumina/Aqueous Solution InterfaceA Phenomenological Approach*, J. Phys. Chem 98 (1994) 4327–4335.

[42] D.J. Pérez-Martínez, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno, *Interpretation* of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties, J. Mol. Catal. A Chem. 335 (2011) 112–120.

[43] H. Praliaud, *Diffuse reflectance spectra of molybdenum ions supported by magnesia,* □*-alumina or silica*, J. Less–Common Met. 54 (1977) 387.

[44] J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, Part I. Cobalt–molybdenum–alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part I. A spectroscopic and magnetic study of the fresh catalyst and model compounds, J. Chem. Soc. A (1968) 2821–2827.

[45] J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Influence of the Impregnation pH on the Surface Characteristics and the Catalytic Activity of the* $Mo/\gamma - AI_2O_3$ and $CoMo/\gamma - AI_2O_3$ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF), J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1804.

[46] L.G.A Van De Water, J.A. Bergwerff, B.R.G. Leliveld, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, *Insights into the Preparation of Supported Catalysts: A Spatially Resolved Raman and UV–Vis Spectroscopic Study into the Drying Process of CoMo/\gamma-Al₂O₃ Catalyst Bodies, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14513.*

[47] L.G. Van De Water, J.A. Bergwerff, T.A. Nijhuis, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen, *UV–Vis Microspectroscopy: Probing the Initial Stages of Supported Metal Oxide Catalyst Preparation*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5024.

[48] Alexis lycourghiotis, Camille defosse, Francis Delannay and Bernard Delmo, Effect of Sodium on the CoMo/ γ -Al₂0₃ System Part 2.-Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion andNature of Molybdenum Supported on γ -Al₂0₃, J. C.S. Faraday I 76 (1980) 2052-2064

[49] N. F. D. Verbruggen and H. Knozinger, *Reducibility and Hydrodesulfurization Activity of K-doped MoO_x/Al*₂0₃ *and MoO*_x /*SiO*₂ *Catalysts*, Langmuir 10 (1994) 3148-3155

[50] Alexis lycqurghiotis, Camille Defosse, Francis Delannay, Jacques Lemaitre and Bernard Delmon, *Effect of Sodium on the CoMo/\gamma-Al₂O₃ System Part E .-Influence of Sodium Content on the State of Dispersion and on the Nature of the Cobalt supported on \gamma-Al₂O₃, J.C.S. Faraday I76 (1980) 1677-1688*

[51] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, Ch Kordulis, A. Lycourghiotis, On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts, J. Colloid Interface Sci. 261 (2003) 146

[52] Radostina Palcheva, Luděk Kaluža, Alla Spojakina, Květuše Jirátová, Georgi Tyulievchinese, *NiMo/Al*₂O₃ *Catalysts from Ni Heteropolyoxomolybdate and Effect of Alumina Modification by B, Co, or Ni*, Chinese J. Catal. 33, (2012) 952

[53] Jorge Ramírez, Patricia Rayo, Aída Gutiérrez-Alejandre, Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana, *Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo*

catalysts supported on TiO_2 - Al_2O_3 : binary oxides. Effect of the incorporation method of Ti, Catal. Today 109 (2005) 54–60

[54] S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO*₂-AI₂O₃ catalysts, Appl. Catal. A Gen 125 (1995) 257-269

[55] D.J. Pérez-Martínez, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, *Improving the selectivity* to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts, Appl. Catal. A–Gen. 421 (2012) 48–57.

[56] V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia, *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*, Appl. Catal. A.Gen. 260 (2004) 237–247.

[57] 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

[58] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, and Ch. Kordulis, Preparation, characterization, and catalytic activity of $CoMo/\gamma$ -Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques, J. Colloid. Interface Sci. 274 (2004) 159–166

[59] John Vakros, Christina Papadopoulou, George A. Voyiatzis, Alexis Lycourghiotis, Christos Kordulis, *Modification of the preparation procedure for increasing the hydrodesulfurisation activity of the CoMo/γ-alumina catalysts*, Catal. Today 127 (2007) 85–91
[60] John Vakros, Alexis Lycourghiotis, G.A. Voyiatzis, A. Siokou, Christos Kordulis, $CoMo/Al_2O_3$ -Si O_2 catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene, Appl. Catal. B-Environ. 96 (2010) 496–507

[61] Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiolaa, Manuel Arroyo-Albiter, Alejandro Pérez-Larios, Perla B. Balbuena, Jaime Espino-Valencia, *Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene*, Fuel 113 (2013) 733–743

[62] A. M. Venezia, F. Raimondi,V. La Parola, and G. Deganello, *Influence of Sodium on the Structure and HDS Activity of Co–Mo Catalysts Supported on Silica and Aluminosilicate*, J. Catal. 194, 393–400 (2000)

[63] V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia, *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*, Appl. Catal. A: Gen 260 (2004) 237–247

[64] Suzanne Harris, R.R. Chianelli, *Catalysis by transition metal sulfides: The relation between calculated electronic trends and HDS activity*, J. Catal. 86 (1984) 400–412

[65] B. Scheffer, P. Arnoldy, J.A. Moulijn, *Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbón*, J. Catal. 112 (1988) 516–527

[66] S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. De Beer, R. Prins, *EXAFS determination of the structure of cobalt in carbon-supported*

cobalt and cobalt-molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts, J. Phys. Chem. 95 (1991) 123–134

[67] O.I. Şenol, E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chem. 277 (2007) 107–112

[68] V.G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, Aristóbulo Centeno, *Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over* γ *-alumina supported Pt and Pd catalysts*, Catal. Today 150 (2010) 186–195

[69] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana, *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production,* Catal. Today 153 (2010) 1–68

BIBLIOGRAFIA

A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, *Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts*, Catal. Today 147 (2009) 239–246

A. M. Venezia, F. Raimondi,V. La Parola, and G. Deganello, *Influence of Sodium* on the Structure and HDS Activity of Co–Mo Catalysts Supported on Silica and Aluminosilicate, J. Catal. 194, 393–400 (2000)

Alexis lycourghiotis, Camille defosse, Francis Delannay and Bernard Delmo, Effect of Sodium on the CoMo/ γ -Al₂0₃ System Part 2.-Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion andNature of Molybdenum Supported on γ -Al₂0₃, J. C.S. Faraday I 76 (1980) 2052-2064

Alexis lycqurghiotis, Camille Defosse, Francis Delannay, Jacques Lemaitre and Bernard Delmon, *Effect of Sodium on the CoMo/\gamma-Al₂0₃ System Part E .-Influence of Sodium Content on the State of Dispersion and on the Nature of the Cobalt supported on \gamma-Al₂0₃, J.C.S. Faraday I76 (1980) 1677-1688*

Andrey Popov, Elena Kondratieva, Jean-Pierre Gilson, Laurence Mariey, Arnaud Travert, Francoise Maugé, *IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation*, Catal. Today 172 (2011) 132–135

Andrey Popov, Elena Kondratieva, Laurence Mariey, Jean Michel Goupil, Jaafar El Fallah, Jean-Pierre Gilson, Arnaud Travert, Françoise Maugé, *Bio-oil* hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts, J. Catal. 297 (2013) 176–186

Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana, *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production,* Catal. Today 153 (2010) 1–68

B. Scheffer, P. Arnoldy, J.A. Moulijn, *Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbón*, J. Catal. 112 (1988) 516–527

C. Contescu, J. Jagiello, J.A. Schwarz, *Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface*, Langmuir 9 (1993) 1754–1765.

C. Contescu, J. Jagiello, J.A. Schwarz, in: J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, P. Grange (Eds.), *Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts*, Stud. Surf. Sci. Catal. 1995, pp. 237–252.

C. Sepúlveda K. Leiva, R. Garcíaa, L.R. Radovic, I.T. Ghampsond, W.J. DeSistod, J.L. García Fierro, N. Escalona, *Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo*₂*N catalysts supported on activated carbons*, Catal. Today 172 (2011) 232–239

Capucine Dupont, Rodica Chiriac, Guillaume Gauthier, François Toche, *Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues*, Fuel 115 (2014) 644–651

Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, Ch Kordulis, A. Lycourghiotis, On the relationship between the preparation method and the physicochemical and

catalytic properties of the CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts, J. Colloid Interface Sci. 261 (2003) 146

Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, and Ch. Kordulis, Preparation, characterization, and catalytic activity of $CoMo/\gamma$ -Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques, J. Colloid. Interface Sci. 274 (2004) 159–166

Contescu, A. Contescu, J.A. Schwarz, *Thermodynamics of Proton Binding at the Alumina/Aqueous Solution InterfaceA Phenomenological Approach*, J. Phys. Chem 98 (1994) 4327–4335.

Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I. y Schwarz, J.A., Proton Affinity Distributions of TiO_2 -Si O_2 and ZrO_2 -Si O_2 Mixed Oxides and Their Relationship to Catalyst Activities for 1-Butene Isomerization, J. Catal. 1995. 157(1): p. 244-258.

D. C. Elliott and E. G Baker, *en "Energy from Biomass and Wastes X" (D. L. Klass, Eds.)*, p. 765, IGT, Chicago, 1987.

D. C. Elliott; E. G Baker, *Upgrading Biomass Liquefaction Products through Hydrodeoxygenation,* Biotech. & Bioeng. Symp. 14 (1984) 159

D.J. Pérez-Martínez, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno, *Interpretation of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties,* J. Mol. Catal. A Chem. 335 (2011) 112–120.

D.J. Pérez-Martínez, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, *Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts*, Appl. Catal. A–Gen. 421 (2012) 48–57.

Douglas C. Elliott, *Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils*, Energy Fuels 21 (2007)1792-1815

E. G. Baker, D. C. Elliott, *Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils*, Research in Thermochemical Biomass Conversion (1988) 883-895

E. Laurent, B. Delmon, Influence of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided cobaltmolybdenum/gamma-alumina and nickel-molybdenum/gamma-alumina catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2516.

Edward Furimsky, *Catalytic hydrodeoxygenation*, Appl. Catal. A-Gen. 199 (2000) 147–190

Etienne Laurent, Bernard Delmon, Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation, J. Catal. 146 (1994) 281.

Etienne Laurent, Bernard Delmon, Study of the hydro δ eoxygenation of carbonyl, carboylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide, Appl. Catal. 109 (1994) 97.

Etienne Laurent; Bernard Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes, Appl. Catal. 109 (1994) 77.

Gevert B., Otterstedt J., Massoth F, *Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols*, Appl. Catal. A: Gen 31 (1987) 119- 131.

H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catalytic Aluminas: *Surface Models and Characterization of Surface Sites*, Catal. Rev – Sci. Eng. 17 (1978) 31–70

H. Praliaud, Diffuse reflectance spectra of molybdenum ions supported by magnesia, γ -alumina or silica, J. Less–Common Met. 54 (1977) 387.

J Gagnon, S. Kaliaguine, *Catalytic hydrotreatment of vacuum pyrolysis oils from Wood*, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1783.

J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Influence of the Impregnation pH on the Surface Characteristics and the Catalytic Activity of the* $Mo/\gamma-Al_2O_3$ and $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF), J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1804.

J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, Part I. Cobalt–molybdenum–alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part I. A spectroscopic and magnetic study of the fresh catalyst and model compounds, J. Chem. Soc. A (1968) 2821–2827.

James B. Miller, Edmond I. Ko, *Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method*, Catal. Today 35 (1997) 269-292

John Vakros, Alexis Lycourghiotis, G.A. Voyiatzis, A. Siokou, Christos Kordulis, *CoMo/Al*₂O₃-*SiO*₂ *catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene*, Appl. Catal. B-Environ. 96 (2010) 496–507

John Vakros, Christina Papadopoulou, George A. Voyiatzis, Alexis Lycourghiotis, Christos Kordulis, *Modification of the preparation procedure for increasing the hydrodesulfurisation activity of the CoMo/γ-alumina catalysts*, Catal. Today 127 (2007) 85–91

Jorge Ramírez, Patricia Rayo, Aída Gutiérrez-Alejandre, Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana, *Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO*₂-*Al*₂O₃: *binary oxides. Effect of the incorporation method of Ti*, Catal. Today 109 (2005) 54–60

Kathlene Jacobson, Kalpana C. Maheria, Ajay Kumar Dalai, *Bio-oil valorization: A review,* Renew. Sust. Energ. Rev. 23 (2013) 91–106

L.G. Van De Water, J.A. Bergwerff, T.A. Nijhuis, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen, *UV–Vis Microspectroscopy: Probing the Initial Stages of Supported Metal Oxide Catalyst Preparation*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5024.

L.G.A Van De Water, J.A. Bergwerff, B.R.G. Leliveld, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, *Insights into the Preparation of Supported Catalysts: A Spatially Resolved Raman and UV–Vis Spectroscopic Study into the Drying Process of CoMo/\gamma-Al₂O₃ <i>Catalyst Bodies*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14513.

Laurent E, Centeno A., Delmon B, *Coke formation during the hydrotreating of biomass pyrolysis oils: influence of guaiacol type compounds*, Stud. Surf. Sci. Catal. 88 (1994) 573-578.

M. Adachi, C. Contescu, J.A. Schwarz, *The Use of Proton Affinity Distributions for the Characterization of Active Sites of Alumina-Supported Co–Mo Catalysts*, J. Catal. 158 (1996) 411–419.

M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperatura*, Catal. Today 65 (2001) 257–264

Maria Ferrari, Bernard Delmon, Paul Grange, *Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions*, Carbon 40 (2002) 497–511

Maritza Elizabeth Cervantes-Gaxiolaa, Manuel Arroyo-Albiter, Alejandro Pérez-Larios, Perla B. Balbuena, Jaime Espino-Valencia, *Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AI-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene*, Fuel 113 (2013) 733– 743

N. F. D. Verbruggen and H. Knozinger, *Reducibility and Hydrodesulfurization* Activity of K-doped MoO_x/Al_2O_3 and MoO_x /SiO₂ Catalysts, Langmuir 10 (1994) 3148-3155

O.I. Şenol, E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, *Effect of hydrogen sulphide* on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts, J. Mol. Catal. A: Chem. 277 (2007) 107–112

P.M. Mortensena, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*, Appl Catal A-Gen 407 (2011) 1– 19

Pankaj K. Kanaujia, Y.K. Sharma, M.O. Garg, Deependra Tripathi, Raghuvir Singh, *Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 105 (2014) 55–74

Quan Bu, Hanwu Lei, Alan H. Zacher, Lu Wang, Shoujie Ren, Jing Liang, Yi Wei, Yupeng Liu, Juming Tang, Qin Zhang, Roger Ruanc, *A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin- derived phenols from biomass pyrolysis*, Bioresour. Technol. 124 (2012) 470–477

R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Alvarez-Galvan, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts*, Appl. Catal. B: Environ 92 (2009) 154–167

Radostina Palcheva, Luděk Kaluža, Alla Spojakina, Květuše Jirátová, Georgi Tyulievchinese, *NiMo/Al*₂O₃ *Catalysts from Ni Heteropolyoxomolybdate and Effect of Alumina Modification by B, Co, or Ni*, Chinese J. Catal. 33, (2012) 952

Rosanna Maggi, Bernard Delmon, *Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass*, Fuel 73 (1994) 671.

S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Effect of mixed titania-alumina supports* on the phase composition of NiMo/TiO₂-AI₂O₃ catalysts, Appl. Catal. A Gen 125 (1995) 257-269

S. Echeandia, B. Pawelec, V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al*₂O₃, An approach to O-removal from bio-oils, Fuel 117 (2014) 1061–1073

S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. De Beer, R. Prins, *EXAFS determination of the structure of cobalt in carbon-supported cobalt and cobalt-molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts*, J. Phys. Chem. *95* (1991) 123–134

Sergio R. de Miguel, Osvaldo A. Scelza, Alberto A. Castro, *Characterization* γ alumina doped with Li and K by infrared studies of CO adsorption and Al-NMR, Topics in Catalysis 1 (1994) 87-94 Shuangning Xiu, Abolghasem Shahbazi, *Bio-oil production and upgrading research: A review,* Renew. Sust. Energ. Rev.16 (2012) 4406–4414

Suzanne Harris, R.R. Chianelli, *Catalysis by transition metal sulfides: The relation between calculated electronic trends and HDS activity*, J. Catal. 86 (1984) 400–412

T.-R. Viljava, R.S. Komulainen, A.O.I. Krause, *Effect of H*₂S *on the stability of* $CoMo/\gamma$ -Al₂O₃ *catalysts during hydrodeoxygenation*, Catal. Today 60 (2000) 83–92

T.V. Choudhary, C.B. Phillips, *Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation*, Appl Catal A-Gen. 397 (2011) 1–12.

Teresa J. Bandosz, Chuan Lin, and James A. Ritter, *Porosity and Surface Acidity* of SiO₂–Al₂O₃ Xerogels, J. Colloid Interface Sci. 198, 347–353 (1998)

V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia, *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*, Appl. Catal. A.Gen. 260 (2004) 237–247.

V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia, *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*, Appl. Catal. A: Gen 260 (2004) 237–247

V. La Parola, G. Deganello, S. Scirè, and A.M. Venezia, *Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates*, J. Solid State Chem. 174 (2003) 482–488

V.G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, Aristóbulo Centeno, *Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization*

of DBT over γ -alumina supported Pt and Pd catalysts, Catal. Today 150 (2010) 186–195

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

Van Ngoc Bui, Dorothée Laurenti, Pierre Delichère, Christophe Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, Appl. Catal. B: Environ 101 (2011) 246–255

Vera C. y Aragón R. *Evidencia óptica de semiconducción directa en* γ –*Bi*₂*MoO*₆. ISSN 1850-1158.