

**DESEMPEÑO DE CATALIZADORES NiMo Y CoMo SOPORTADOS EN
ALÚMINA MODIFICADA CON K EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE
BIOACEITES**

LINNEY MELISSA HERNÁNDEZ MOSCOSO

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

2013

**DESEMPEÑO DE CATALIZADORES NiMo Y CoMo SOPORTADOS EN
ALÚMINA MODIFICADA CON K EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE
BIOACEITES**

LINNEY MELISSA HERNÁNDEZ MOSCOSO

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

Directora

Ph.D. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Codirector

Ing. IVÁN DARÍO MORA VERGARA

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

2013

*A mis padres, Álvaro y Maribel, por ser mi piedra angular,
por su confianza, amor infinito y apoyo incondicional.
Este trabajo es tan suyo como mío.*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto 5451 “Producción de energía a partir de residuos provenientes de la transformación de la biomasa”, financiado por la Vicerrectoría de Investigación y Extensión.

A la Universidad Industrial de Santander y en particular al cuerpo docente de la Escuela de Ingeniería Química por la formación académica brindada.

A la profesora Sonia, por su colaboración, paciencia y apoyo durante la realización del proyecto, y por permitirme ser miembro del CICAT.

Al ingeniero Iván Mora, quien a pesar de los inconvenientes siempre estuvo dispuesto a ayudarme y contribuir de manera positiva en la culminación de este trabajo. A él mis más sinceros agradecimientos.

A mis compañeros del CICAT, quienes sin lugar a dudas contribuyeron a generar un ambiente de trabajo agradable.

A Yhitzak, Marcela, Edna y Liseth por su esfuerzo y dedicación durante la etapa preliminar del presente proyecto.

A Yuri López del GIMBA, Mónica Hernández y Alejandro Torres de la Escuela de Química, y a Nathalia Bedoya de la Escuela de Ingeniería Química, por su ayuda en las pruebas de absorción atómica, DRS y análisis de GC-MS respectivamente.

A mis hermanos, Wilberth, Heiner y Leo, por su paciencia y compañía en los momentos importantes.

A mi familia, especialmente a mi nonita Ana, por su cariño, motivación y palabras de aliento en los momentos de flaqueza.

A mis amigos del alma, Jorge, Henry, Nataly, Willy, Alba, Yadiana, Dayana, Oscar, Merly, Güiza e Indira, por su incondicionalidad y por siempre responder a mis señales de vida.

A mis amigos y compañeros de estudio y carrera, porque hicieron de mi estadía en la universidad una experiencia única e inolvidable.

Y en general, a todas las personas que contribuyeron de manera directa o indirecta en la realización y culminación de este trabajo, y en la obtención de mi título como Ingeniera Química.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	20
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	21
1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	21
1.2.2 Espectroscopía de absorción atómica.....	21
1.2.3 Distribución de Afinidad de Protones (PAD).....	22
1.2.4 UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).....	23
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	23
1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS.....	24
1.4.1 Actividad catalítica.....	24
1.4.2 Rendimiento.....	25
2. RESULTADOS	26
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	26
2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	26
2.1.2 Espectroscopía de absorción atómica.....	27
2.1.3 Distribución de afinidad de protones (PAD).....	27
2.1.4 UV-vis Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	29
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	30

2.2.1 Actividad catalítica.....	31
2.2.2 Rendimiento.....	32
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	34
3.1 EFECTO DEL SOPORTE EN LA HDO DE GUAIACOL.....	34
3.2 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON K EN LA HDO DE GUAIACOL.....	34
3.3 EFECTO DE LAS FASES SULFURADAS EN LA HDO DE GUAIACOL.....	35
3.4 EFECTO DE LA ADICIÓN DE K AL SOPORTE DE LOS CATALIZADORES CoMo y NiMo EN LA HDO DE GUAIACOL.....	36
4. CONCLUSIONES.....	39
BIBLIOGRAFÍA.....	40
ANEXOS.....	46

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Identificación de los soportes y catalizadores preparados.....	21
Tabla 2. Rango de pH para sitios OH presentes en la superficie de la Al ₂ O ₃ ...	23
Tabla 3. Propiedades texturales del soporte y de los diferentes catalizadores.	26
Tabla 4. Cuantificación de sitios de los soportes y catalizadores.....	28
Tabla 5. Actividad catalítica del soporte y de los catalizadores evaluados.....	31

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema general de reacción de conversión de guaiacol.....	16
Figura 2. Modelos superficiales y configuración de sitios para Al_2O_3	23
Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la alúmina, alúmina modificada con 1% de K y el catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	27
Figura 4. Curvas de distribución de afinidad protónica del soporte y catalizadores evaluados.....	28
Figura 5. Espectros de reflectancia difusa del soporte y de los catalizadores empleados.....	30
Figura 6. Rendimiento de productos de conversión del guaiacol del soporte sin modificar y modificado con K.....	32
Figura 7. Rendimiento de productos de HDO de guaiacol.....	33

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Contenido real de metales determinados por absorción atómica.....	46
Anexo B. Evolución con el tiempo de los productos de HDO de guaiacol.....	46

RESUMEN

TITULO: DESEMPEÑO DE CATALIZADORES NiMo Y CoMo SOPORTADOS EN ALÚMINA MODIFICADA CON K EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIOACEITES*

AUTOR: LINNEY MELISSA HERNÁNDEZ MOSCOSO**

PALABRAS CLAVE: Bioaceites, hidrodeseoxigenación, guaiacol, CoMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃, propiedades ácido-básicas, PAD, DRS.

Los bioaceites obtenidos por pirólisis rápida de la biomasa son una alternativa para reemplazar los combustibles fósiles. Sin embargo, debido a su alto contenido de moléculas oxigenadas es necesario mejorarlos. En este sentido, las reacciones de hidrodeseoxigenación (HDO) son una opción viable. En el presente trabajo se estudia el efecto de la variación de las propiedades ácido-básicas de los catalizadores sulfurados CoMo y NiMo soportados en alúmina modificada con potasio, en la actividad y selectividad durante las reacciones de HDO de guaiacol, que se empleó como molécula modelo dado su contenido representativo en los bioaceites. Los catalizadores, con contenidos de 10%MoO₃ y 3%CoO o NiO, se prepararon por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva, modificando previamente el soporte con 1 o 3% en peso nominal de K. Los catalizadores se caracterizaron por isotermas de adsorción-desorción de N₂, espectroscopía de absorción atómica, Distribución de Afinidad de Protones (PAD) y UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS). La evaluación catalítica se realizó en un reactor *batch* a 250°C, presión de H₂ de 5,5 MPa, 750 rpm y empleando 1,7 gramos de catalizador. Se utilizó xileno como solvente y dodecano como estándar interno para el análisis cromatográfico. Los resultados de PAD evidencian que con la adición de K al soporte se disminuyen los sitios ácidos, que son sitios activos para la formación de catecol y de compuestos metilsustituídos. Además, al incrementar el contenido de K la selectividad hacia fenol y compuestos desoxigenados incrementa, sin embargo, la actividad catalítica disminuye.

*Proyecto de grado.

**Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte. Codirector: Ing. Iván Darío Mora Vergara.

ABSTRACT

TITLE: PERFORMANCE OF NiMo AND CoMo CATALYSTS SUPPORTED ON ALUMINA MODIFIED WITH K IN THE HYDRODEOXYGENATION OF BIO-OILS*.

AUTHOR: Linney Melissa Hernández Moscoso**

KEY WORDS: Bio-oils, hydrodeoxygenation, guaiacol, CoMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃, acid-basic properties, PAD, DRS.

Bio-oils obtained by fast pyrolysis of biomass are an alternative to replace the fossil fuels. However, due to its high content of oxygen molecules is necessary improving them. In this sense, hydrodeoxygenation reactions (HDO) are a viable option. In the present work, we are studying the effect of the acid-basic properties variation of CoMo and NiMo sulfide catalysts supported on alumina modified with potassium, on the activity and selectivity during the HDO reactions of guaiacol, which was employed as model molecule due to its representative content in the bio-oils. Catalysts, with 10%MoO₃ and 3%CoO o NiO contents, by successive incipient wetness impregnation were prepared. Before, the support was modified with 1 or 3% in nominal weight of K. Catalysts were characterized by N₂ adsorption and desorption isotherms, atomic absorption spectroscopy, Proton Affinity Distributions (PAD) and UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). Catalytic tests were made in a *batch* reactor at 250°C, hydrogen pressure of 5,5 MPa, 750 rpm and using 1,7 g of catalyst. Xileno was used as solvent and dodecane was employed as internal standard for chromatography analysis. PAD results show that with the addition of K to the support the acid sites, which are actives for the formation of catechol and methylated compounds, decrease. Also, increasing the content of K, the selectivity to phenol and desoxygen compounds increases, but the catalytic activity decreases.

*Work degree.

**Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte. Codirector: Ing. Iván Darío Mora Vergara.

INTRODUCCIÓN

El elevado consumo de combustibles fósiles y el impacto ambiental que genera su uso, además del inminente agotamiento de los mismos, ha despertado interés en la búsqueda de nuevos recursos energéticos. Una alternativa es el aprovechamiento de la biomasa residual empleando la pirólisis rápida como proceso de descomposición térmica [1-4]. A través de este proceso se obtiene un producto líquido llamado bioaceite, que puede ser aprovechado energéticamente debido a su similitud con los combustibles derivados del petróleo y a su bajo contenido de moléculas azufradas y nitrogenadas. Sin embargo, los bioaceites obtenidos por pirólisis rápida contienen una importante cantidad de agua (15-40% en peso) y de compuestos oxigenados (10-40% en peso) que le confieren características indeseables como mayor viscosidad, mayor acidez e inestabilidad térmica, y menor valor calorífico comparado con los combustibles fósiles convencionales [5]. Además, con el tiempo los bioaceites tienden a desarrollar reacciones de polimerización, lo cual complica su almacenamiento y transporte [2,5]. Por lo tanto, es necesario desoxigenarlos para mejorar su estabilidad química y aumentar su densidad de energía antes de usarlos como combustibles.

Entre las tecnologías existentes para el mejoramiento de los bioaceites se encuentra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, específicamente las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) [6], que se realizan a temperaturas entre 300 y 400°C, presiones de hidrógeno relativamente altas (1-7MPa), y convierten el oxígeno en agua, hidrogenan enlaces insaturados y rompen moléculas complejas [7]. Debido a que las moléculas presentes en los bioaceites no poseen la misma reactividad, la HDO debe realizarse en dos etapas [8,9]. La primera es un proceso de estabilización a baja temperatura (200-300°C) que transforma las moléculas más reactivas (aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos) en moléculas más estables. En la segunda etapa, que se realiza a mayores temperaturas, se

completa la desoxigenación de las moléculas más refractarias como las tipo fenol. Es esta etapa la que conduce a hidrocarburos parecidos a los derivados del petróleo.

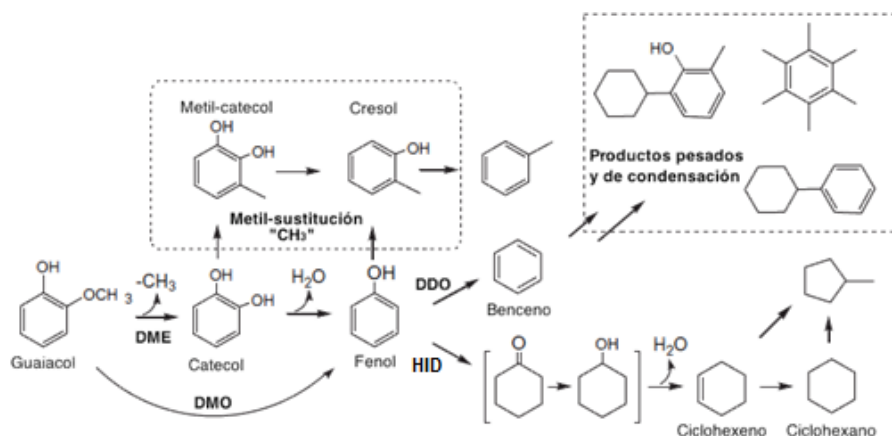
Con la etapa de estabilización, es posible mejorar la calidad de los bioaceites, obteniendo un combustible de bajo poder calorífico que puede usarse inmediatamente o que puede almacenarse por largos períodos de tiempo antes de ser sometido a un procesamiento final [8]. Además, debido a que las condiciones de tratamiento que se emplean son menores, si se compara con aquellas empleadas en la segunda etapa, las investigaciones de HDO catalítica utilizan condiciones de estabilización.

Dado que los bioaceites son una mezcla compleja de diferentes compuestos [2] es común en los estudios HDO emplear moléculas modelo. Una de las más utilizadas es el guaiacol (2-metoxifenol), debido a que es un compuesto representativo de los bioaceites y a que posee dos grupos funcionales oxigenados diferentes (metoxi e hidroxilo), que le confieren baja estabilidad térmica y tendencia a formar compuestos de alto peso molecular y coque durante las reacciones de HDO [6]. Por otra parte, debido a la similitud existente, desde el punto de vista químico, entre las reacciones empleadas en el tratamiento del petróleo, hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), e hidrodesnitrogenación (HDN) con las reacciones de HDO, es posible emplear en este último los catalizadores sulfurados convencionales de hidrotratamiento, CoMo y NiMo soportados en alúmina [6].

Entre los primeros estudios realizados con los catalizadores anteriormente mencionados y empleando como molécula modelo el guaiacol, se encuentran los desarrollados por Laurent *et al.* [10,11], quienes plantearon una primera ruta de reacción según la cual el guaiacol sufre primero una reacción de desmetilación (DME) formando catecol y a continuación, este se desoxigena para formar fenol por hidrogenólisis e hidrogenación. Al mismo tiempo, evidenciaron la relación

existente entre la acidez de la alúmina y la formación de compuestos pesados por reacciones de desmetilación y metilsustitución. Centeno *et al.* [12], Sepúlveda *et al.* [13] y Nimmanwudipong *et al.* [14] empleando catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente, constataron la formación de compuestos metilados durante la HDO de guaiacol y atribuyen este efecto a la acidez del soporte. Bui *et al.* [15] manifiestan que la formación de catecol y su subsecuente metilación se debe a los sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie de la alúmina. Además, estos mismos autores plantearon un esquema general de reacción de guaiacol (Figura 1), según el cual el guaiacol puede transformarse en fenol siguiendo dos mecanismos: en el primero, el guaiacol sufre una desmetilación (DME) para formar catecol, que subsecuentemente se convierte en fenol mediante la eliminación de uno de los grupos hidroxilo; en el segundo, el guaiacol experimenta una desmetoxilación (DMO) para producir fenol directamente y como subproducto se obtiene metanol. Asimismo, exponen la rutas de HDO del fenol que incluye la desoxigenación directa (DDO), caracterizada por el rompimiento directo del enlace carbono aromático-oxígeno para producir benceno, y la ruta de hidrogenación (HID), que se caracteriza por hidrogenar primero la molécula y posteriormente, eliminar el oxígeno en forma de agua para formar productos desoxigenados como el ciclohexano [16].

Figura 1. Esquema general de reacción de conversión de guaiacol.



Fuente: Bui *et al.* [16]

Durante la formación directa de catecol en la ruta de DME se obtiene como subproducto metano o CH_3^+ , que actúa como agente alquilante en las reacciones de metilsustitución. A partir del fenol también pueden formarse productos metilados o metilsustituidos, que son indeseados debido a que dificultan el proceso de desoxigenación y además, porque favorecen la formación de compuestos pesados, que son precursores de coque, el cual genera desactivación de los catalizadores [17]. Por consiguiente, las investigaciones sobre las reacciones de HDO de guaiacol han centrado su atención en el desarrollo y uso de soportes menos ácidos o neutros, manteniendo las fases metálicas de los catalizadores convencionales de HDT o experimentando con nuevas fases metálicas con el objetivo de favorecer las rutas de HDO y disminuir las reacciones indeseadas (metil sustitución).

En este sentido, Ferrari *et al.* [18] emplearon catalizadores CoMo soportados en carbón activado y mencionaron que con este catalizador puede producirse fenol a partir de guaiacol a través de la ruta DMO. También, analizaron la influencia del orden de impregnación de los metales, concluyendo que la dispersión de la fase metálica en el soporte se favorece introduciendo primero Mo y posteriormente Co. Ferrari *et al.* [19] analizaron la influencia de la temperatura y la presión parcial de H_2S utilizada en la etapa de sulfuración del catalizador CoMo soportado en carbón durante la HDO de guaiacol, encontrando que a mayor presión de H_2S la relación fenol/catecol disminuye y caso contrario ocurre con el aumento de la temperatura empleada durante la sulfuración. Sepúlveda *et al.* [20] utilizaron como fase activa Mo_2N soportado en tres clases diferentes de carbón activado, y encontraron que el carbón mesoporoso y con menor cantidad de funcionalidades oxigenadas era el más activo y selectivo hacia la formación de fenol. Por su parte, Zhao *et al.* [21] emplearon catalizadores de metales de transición fosforados (Ni_2P , FeP, MoP, WP, Co_2P) soportados en sílica y encontraron que el catalizador Ni_2P era el más activo y selectivo en la HDO de guaiacol. Gutierrez *et al.* [22] estudiaron catalizadores mono y bimetálicos Rh, Pt y Pd soportados en zirconia, y con el

catalizador Rh/ZrO₂ obtuvieron el mejor rendimiento de HDO. A su vez, Ghampson *et al.* [23] utilizaron catalizadores de nitruros de molibdeno (MoN) soportados en SBA-15, encontrando que estos catalizadores siguen principalmente la ruta de DMO y que poseen una alta selectividad hacia la formación de compuestos desoxigenados. Por su parte, Lee *et al.* [24] con catalizadores de Rh, Pt, Pd y Ru soportados en SiAl y carbón tratado con ácido nítrico (NAC) encontraron que aquellos soportados en SiAl exhiben la mayor producción de ciclohexano. A su vez, plantearon un esquema de reacción diferente según el cual el guaiacol primero se transforma en 2-metoxiciclohexanol y posteriormente, se generan productos desoxigenados.

De manera general, con los diferentes soportes estudiados e independiente de la fase activa, se encontró que esos catalizadores son más selectivos hacia la formación de productos desoxigenados si se les compara con aquellos soportados en alúmina. Sin embargo, exhiben una baja actividad debido a que presentan una menor dispersión de la fase activa comparada con la que se logra con la alúmina. Además de favorecer la dispersión de la fase metálica, la alúmina posee otras características que hacen atractivo su uso como: disponibilidad, bajo costo, fácil manejo, alta área superficial y estabilidad térmica. Sin embargo, como se mencionó antes, la acidez que posee favorece reacciones indeseables durante la conversión de guaiacol. De esta manera, se plantea modificar las características ácidas de la alúmina con el objeto de encontrar un equilibrio entre actividad y selectividad hacia productos desoxigenados y a su vez, disminuir reacciones indeseables como las de desmetilación y metilsustitución durante las reacciones de HDO de guaiacol.

Busca *et al.* [25] plantean utilizar iones alcalinos como dopantes de la superficie de óxidos de metales de transición y de catalizadores metálicos, para introducir basicidad o para reducir la acidez. En este sentido, Montanari *et al.* [26] y Acevedo [27] evidencian mediante estudios de FT-IR y TPD, y Distribución de Afinidad de

protones (PAD) que con la incorporación de K en la superficie de la alúmina es posible modificar sus características ácidas. Así mismo, en el hidrotratamiento de naftas empleando moléculas modelo, Perez *et al.* [28, 29] reportan que con los catalizadores CoMo soportado en alúmina modificada con K fue posible incrementar la selectividad HDS/HIDO.

Con el desarrollo del presente trabajo se pretende analizar el efecto de la variación de las propiedades ácido-básicas de los catalizadores sulfurados CoMo y NiMo soportados en alúmina modificada con potasio, en la actividad de las reacciones de HDO de guaiacol y la selectividad hacia compuestos con un sustituto oxigenado como el fenol o desoxigenados completamente, bajo condiciones de estabilización.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el protocolo de preparación de los diferentes catalizadores CoMo y NiMo soportados en γ -Al₂O₃ modificada con K y se presentan las técnicas de caracterización que se utilizaron. 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

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 calcinación 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 nominal de K mediante impregnación húmeda incipiente; para tal efecto se utilizó una solución acuosa de nitrato de potasio (KNO₃, Merck 99%). Posteriormente, al soporte modificado con K 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 fueron sometidos a 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) y NiMo/A-K(x), donde x representa el porcentaje en peso nominal de potasio y A representa la γ -Al₂O₃. Para efectos de comparación se prepararon los catalizadores sin K. En la Tabla 1 se presentan los catalizadores preparados.

Tabla 1. Identificación de los soportes y catalizadores preparados.

A-K(1)	CoMo/A	NiMo/A
A-K(3)	CoMo/A-K(1)	NiMo/A-K(1)
	CoMo/A-K(3)	NiMo/A-K(3)

El número entre paréntesis indica el porcentaje en peso nominal de K.
Mo=10% MoO₃; Co=3% CoO; Ni=3% NiO; A= γ -Al₂O₃

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.2.1. Adsorción-desorción de nitrógeno

La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores preparados se realizó mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, que se obtuvieron empleando un equipo NOVA 1200 de Quantachrome. El área superficial específica (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). Antes de cada prueba la muestra de catalizador fresco (0,2 g) fue desgasificada al vacío durante 12 h a 90°C.

1.2.2. Espectroscopía de absorción atómica

Para verificar el contenido de K, Mo y Ni impregnado en los catalizadores se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific modelo 210 VGP. Previo al análisis el catalizador se sometió a un proceso de digestión ácida, que consistió en agregar 0,3 gramos de catalizador en 40 ml de agua regia (HCl al 75 %V/V (Merck, 37%) y HNO₃ al 25 %V/V (Merck, 67%)). La solución se mantuvo a 70°C hasta que el sólido se disolvió. Para efectuar la respectiva

medición se tomaron alícuotas de 1 ml, que se diluyeron en 50 y 100 ml de agua destilada.

1.2.3. Distribución de Afinidad de Protones (PAD)

Mediante titulaciones potenciométricas realizadas en un titulador Tritoline Alpha (SCHOTT, $\pm 0,001$ unidades de pH) se evaluaron las características ácido-básicas de la alúmina y los catalizadores sin sulfurar. Se tomaron 0,5 g de catalizador ($D_p < 75 \mu\text{m}$) y se suspendieron en 50 ml de una solución acuosa de NaNO_3 0,1 M, que se mantuvo con agitación constante para estabilizar el pH. La suspensión se tituló con una solución acuosa HNO_3 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. Los valores de pH y volumen acumulados de titulante se emplearon para determinar la función del consumo de protones ($f(\text{Log}K)$) en función del pH, mediante un balance de protones [27,30-32].

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 2). 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 intermedios, 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. Para la cuantificación los grupos OH presentes en la superficie del soporte se realizó una deconvolución a cada curva de PAD, empleando el software *OriginPro 8.5.1*[27]. El área bajo la curva de cada

pico presente en la figura de PAD indica la cantidad de sitios ácidos [$\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$ catalizador] presentes en el soporte.

Figura 2. Modelos superficiales y configuración de sitios para Al_2O_3 .

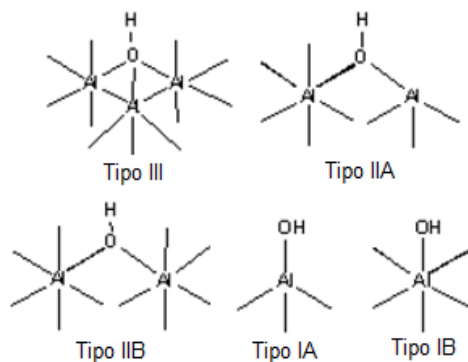


Tabla 2. Rango de pH para sitios OH presentes en la superficie de la Al_2O_3 .

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

Fuente: Contescu *et al.* [30]

Fuente: Knözinger *et al.* [33]

1.2.4. UV-vis Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa del soporte y los catalizadores se obtuvieron empleando 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 BaSO_4 . 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].

1.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los experimentos de HDO catalítica se realizaron en un reactor *batch* de acero inoxidable de 570 ml (Parr serie 4570/80) a 250°C , bajo una presión de H_2 de 5,5 MPa y empleando 1,7 g de catalizador (0,3-0,6 mm). A estas condiciones se verificó la ausencia de limitaciones difusionales. La carga modelo (250 ml) estaba compuesta por 3,7% en peso de guaiacol (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.

Antes de cada prueba catalítica, el catalizador se activó *ex-situ* a 400°C durante 3h empleando una mezcla de H₂S/H₂ (15%V/V). Posteriormente, el catalizador sulfurado se transfirió al reactor con la carga modelo, evitando el contacto con el aire. El reactor se selló herméticamente y con ciclos de presurización-despresurización de N₂ se evacuó el aire. Posteriormente, manteniendo agitación constante (750 rpm) y a presión atmosférica, se calentó el reactor hasta 250°C y 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 de los productos condensados periódicamente. La primera muestra, que corresponde al tiempo cero, 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 y purga tomado en cada tiempo.

Los productos líquidos 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 productos se realizó por análisis de GC-MS y por comparación de los tiempos de retención de algunos compuestos puros. Los datos obtenidos del análisis cromatográfico sirvieron como base en la determinación del balance molar de carbono y en la selectividad.

1.4. EXPRESIÓN DE RESULTADOS

1.4.1. Actividad catalítica

La cinética de la reacción de HDO se supone de pseudo primer orden con respecto al guaiacol [10,35]. La actividad catalítica se expresa mediante la

constante inicial de reacción (k_{GUA}), que se calcula por regresión lineal de la Ecuación (1), que fue planteada por Gevert *et al.* [36].

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

donde C_i y C_0 [g/ml] es la concentración de guaiacol en cada tiempo t en que se toma la muestra i y en el tiempo cero respectivamente; k [$\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}\text{cm}^3$] es la constante de reacción; W [g] es el peso del catalizador y $f(t/V)$ es la corrección por volumen debido a muestras y purgas, y se determina según la Ecuación (2).

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

en donde, t_i [min] es el tiempo transcurrido hasta el momento en que se toma la muestra i , V_{i-1} [cm^3] 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} 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 guaiacol los que se ajustan a la cinética de primer orden [10].

1.4.2. Rendimiento

El rendimiento hacia un producto j (Y_j) se calculó mediante la relación de moles finales del producto j sobre las moles iniciales de guaiacol.

La selectividad a compuestos desoxigenados se determinó según la relación de moles finales de ciclohexano, tolueno y benceno sobre las moles iniciales de guaiacol.

2. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas al soporte y a los catalizadores preparados. También, se presentan los resultados de la evaluación catalítica.

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.1. Adsorción-desorción de nitrógeno

En la Tabla 3 se presentan las propiedades texturales del soporte y de los diferentes catalizadores preparados. En esta tabla y tomando como referencia la alúmina, se observa que el área superficial disminuye al incrementar el contenido de K. Se evidencia además, una disminución en el área superficial con la incorporación de los metales Mo, Co y Ni. Sin embargo, con los catalizadores cuyas fases metálicas son NiMo la disminución del área superficial es mayor si se compara con aquellos que poseen Co y Mo.

Tabla 3. Propiedades texturales del soporte y de los diferentes catalizadores.

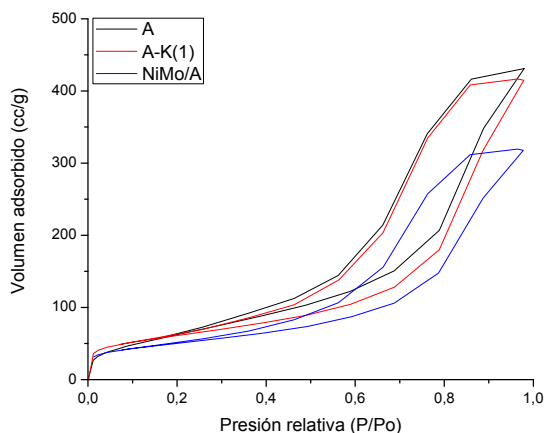
Catalizador	A_{BET} (m^2/g)	VP (cm^3/g)	DP (Å)
A	238	0,67	112
A-K(1)	226	0,64	113
A-K(3)	212	0,61	115
CoMo/A	194	0,49	100
CoMo/A-K(1)	187	0,5	106
CoMo/A-K(3)	182	0,5	112
NiMo/A	183	0,49	107
NiMo/A-K(1)	178	0,48	109
NiMo/A-K(3)	168	0,46	110

*El número entre paréntesis indica el porcentaje en peso nominal de K. A_{BET} = área superficial específica; VP= volumen de poro; DP= diámetro promedio de poro; A= γ - Al_2O_3 .

En la Fig. 3 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte, el soporte modificado con 1% de K y del catalizador convencional NiMo/A. Se

observa una disminución en el volumen adsorbido de N_2 al incorporar el K y la fase metálica al soporte, lo cual indica una disminución en el tamaño del poro. Lo anterior concuerda con los datos de la Tabla 2 para el volumen de poro.

Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la alúmina, alúmina modificada con 1% de K y el catalizador NiMo/ γ - Al_2O_3 .



Con base en la clasificación adoptada por la Unión Internacional de Química Aplicada (IUPAC) para los tipos de isotermas de adsorción e histéresis, de la Figura 3 se deduce que los sólidos evaluados poseen isotermas tipo IV, que corresponden a materiales mesoporosos (20-500 Å), e histéresis tipo H1, correspondiente a poros cilíndricos abiertos a ambos lados. Todos los catalizadores presentaron isotermas de adsorción similares.

2.1.2. Espectroscopía de absorción atómica

Los resultados del análisis de absorción atómica evidencian que el contenido real de metales en los catalizadores es cercano al valor nominal, indicando así que el método de preparación es efectivo para la incorporación y retención del metal en el soporte (ver Anexo A).

2.1.3. Distribución de afinidad de protones (PAD)

En la Fig. 4 se exponen las curvas de PAD en función del pH de la alúmina sin modificar y modificada con K y de los diferentes catalizadores evaluados, y en la

Tabla 4 se reporta la cuantificación de cada uno de los picos presente en la curva de PAD y que corresponden a los sitios OH del soporte, basados en los rangos de pH que se exponen en la Tabla 2.

Figura 4. Curvas de distribución de afinidad protónica del soporte y catalizadores evaluados.

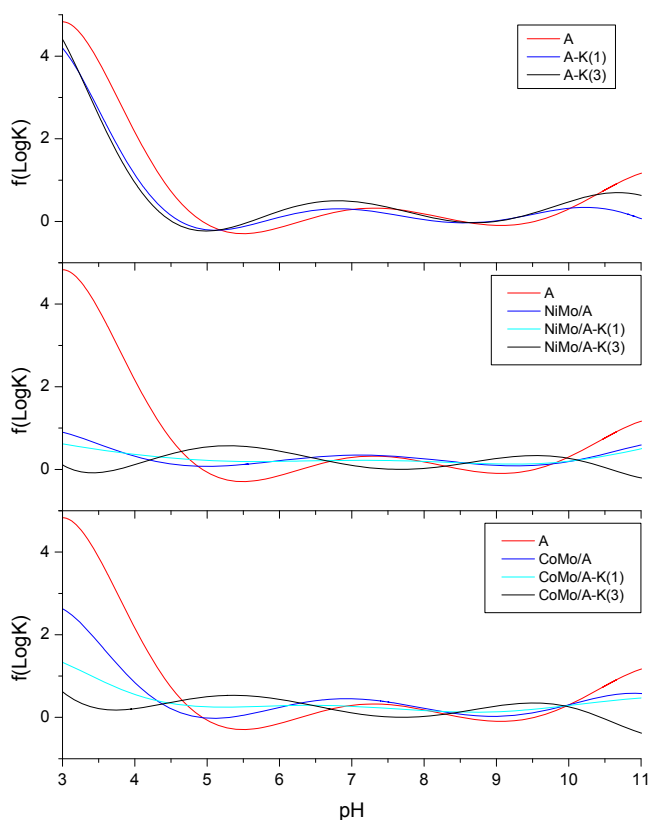


Tabla 4. Cuantificación de sitios de los soportes y catalizadores.

Catalizador*	Tipo de sitio [mmol H ⁺ g ⁻¹ catalizador]			
	III	IIA	IA	IB
A	2,596	1,250	0,602	0,727
A-K(1)	2,049	0,492	0,467	0,493
A-K(3)	2,178	0,389	0,678	0,692
NiMo/A	0,415	0,028	0,263	0,256
NiMo/A-K(1)	0,243	0,114	0,080	0,183
CoMo/A	1,431	0,141	0,471	0,374
CoMo/A-K(1)	0,581	0,187	0,156	0,192

*El número entre paréntesis indica el porcentaje en peso nominal de K. A= γ -Al₂O₃.

Para la alúmina se evidencia la presencia mayoritaria de sitios ácidos tipo III seguido por los sitios IIA, IB y IA. Los soportes modificados con K y los catalizadores NiMo/A, NiMo/A-K(1), CoMo/A y CoMo/A-K(1) presentan curvas de PAD similares a la presentada por la alúmina y tomando esta última como referencia, se observa en ellos principalmente una disminución de los sitios ácidos tipo III, seguido por una disminución de los sitios IIA, IA y IB. Con respecto a las curvas de PAD de la alúmina y demás catalizadores, las curvas de los catalizadores CoMo/A-K(3) y NiMo/A-K(3) se desplazaron causando que los picos no estén dentro de los rangos de pH establecidos para cada grupo OH. Por lo tanto, para CoMo/A-K(3) y NiMo/A-K(3) no se realizó la cuantificación de sitios.

2.1.4. UV-vis Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

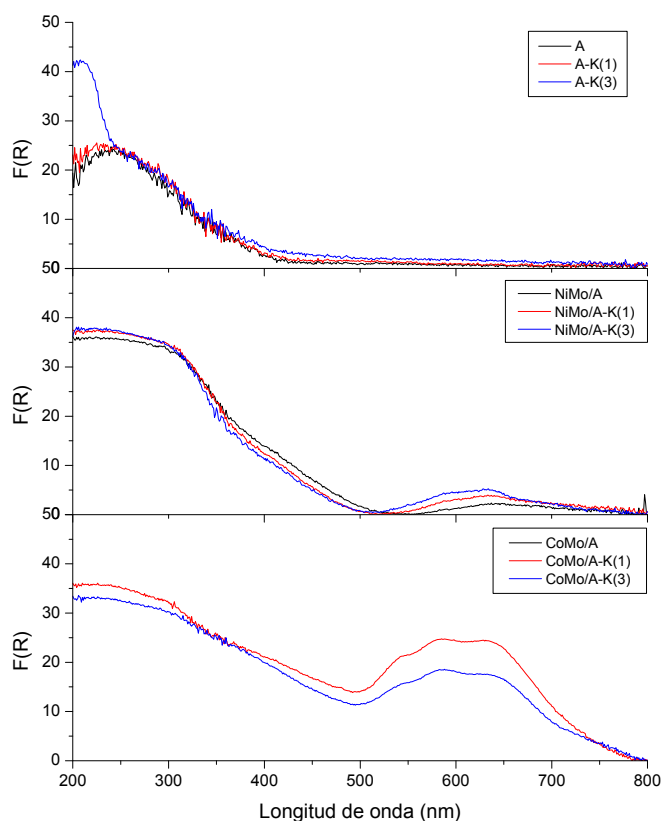
En la Fig. 5 se exhiben los espectros de reflectancia difusa en función de la longitud de onda del soporte sin modificar y modificado con K, y de los catalizadores utilizados en el presente estudio. Al modificar el soporte con K se observa un cambio en la región de 200-250 nm, pero este cambio es significativo con un contenido de K del 3%.

Las bandas de las especies de Mo se observan en la región de 200-400 nm [37,38]. Específicamente, las bandas correspondientes a las especies del Mo tetraédrico (MoO_4^{2-}) están en el rango de 210-245 nm. La banda que corresponde a las especies del Mo octaédrico (Mo^{6+}) está alrededor de 260 nm. La triple banda alrededor de los 600 nm se atribuye al cobalto tetraédrico (Co^{2+}) [39]. Las especies de níquel tetraédrico (Ni^{2+}) presentan una banda de absorción alrededor de 640 nm [37].

En los catalizadores con CoMo están presentes de manera bien definida las bandas que corresponden a especies de cobalto tetraédrico y se observa que a medida que se incrementa el contenido de K en el soporte estas bandas disminuyen. En los catalizadores con fase metálica NiMo se observa que al

incrementar la cantidad de K la bandas del Ni tetraédrico aumentan. En todos los catalizadores se observa la presencia de especies de Mo, pero no es posible identificarlas claramente dada la resolución del equipo.

Figura 5. Espectros de reflectancia difusa del soporte y de los catalizadores empleados.



2.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Empleando las condiciones de operación establecidas y con el objeto de verificar la no reactividad del solvente, se realizó una prueba catalítica empleando como alimento únicamente solvente y utilizando el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ comercial. También, se realizó una prueba catalítica en ausencia de catalizador para determinar la conversión térmica del guaiacol. La conversión fue del 1% y no se encontraron productos de reacción, por lo tanto, se descartan los efectos térmicos y se constata así, que es necesaria la presencia de un catalizador para lograr la transformación del guaiacol a las condiciones usadas.

2.2.1. Actividad catalítica

En la Tabla 5 se presenta la constante inicial de reacción (k_{GUA}) calculada para la alúmina y los diferentes catalizadores.

Tabla 5. Actividad catalítica de los soportes y catalizadores evaluados.

Soporte	k_{GUA} [$\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}\text{cm}^3$]	Catalizador*	k_{GUA} [$\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}\text{cm}^3$]	Catalizador*	k_{GUA} [$\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}\text{cm}^3$]
A	0,46	NiMo/A	0,72	CoMo/A	0,65
A-K(1)	0,045	NiMo/A-K(1)	0,24	CoMo/A-K(1)	0,33
A-K(3)	0,0013	NiMo/A-K(3)	0,09	CoMo/A-K(3)	0,17

*El número entre paréntesis indica el porcentaje en peso nominal de K. A= $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Tabla 5 se observa que la alúmina es activa para la conversión de guaiacol. Además, se evidencia el efecto positivo que tienen las fases sulfuradas de todos los catalizadores en la conversión de guaiacol, representado en un incremento de la actividad catalítica si se comparan con los soportes correspondientes. El catalizador NiMo/A presenta la mayor actividad si se compara con los demás catalizadores evaluados. También, se observa que la adición del potasio al soporte conduce a una disminución de la actividad catalítica, y este efecto es mayor al incrementarse el contenido de K.

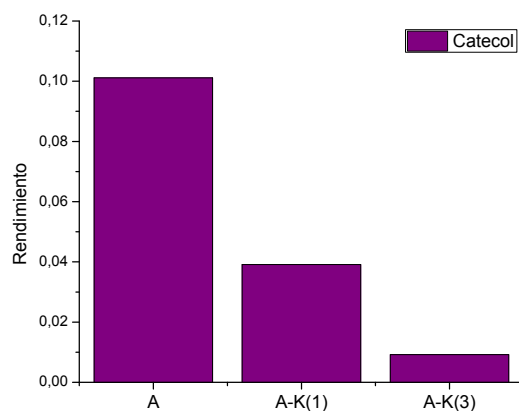
Las figuras del Anexo B muestran la evolución con el tiempo de los productos de HDO de guaiacol obtenidos con los catalizadores evaluados. En las pruebas catalíticas en las que se empleó alúmina sin modificar y alúmina modificada con K se observa una tendencia exclusiva hacia la formación de catecol desde el inicio de la reacción. Con todos los catalizadores se obtiene como producto inicial catecol, pero con el catalizador convencional CoMo/A a medida que avanza la reacción la producción de catecol disminuye y a su vez se produce fenol, cresol y compuestos desoxigenados como tolueno, ciclohexano y benceno, y además, se detecta la presencia de metanol. Los catalizadores CoMo/A-K(1) y CoMo/A-K(3) evidencian un comportamiento similar en la concentración de catecol, pero no se produce ni benceno ni tolueno como productos secundarios. Por otra parte, con

los catalizadores NiMo soportados en alúmina sin modificar y modificada con K, la generación de catecol incrementa al inicio de la reacción y transcurrido cierto tiempo su concentración permanece casi constante. Como productos secundarios para el NiMo/A se obtienen fenol, cresol, ciclohexano y tolueno. Con los catalizadores NiMo/A-K(1) y NiMo/A-K(3) los productos secundarios son fenol, ciclohexano y cresol.

2.2.2. Rendimiento

En la Fig. 6 se exhibe el rendimiento de productos del soporte sin modificar y modificado con K, calculados al 5% de conversión de guaiacol. Se observa que el rendimiento de los soporte es exclusivo hacia catecol y que al incrementar el contenido de K, la cantidad que se produce de ese compuesto disminuye.

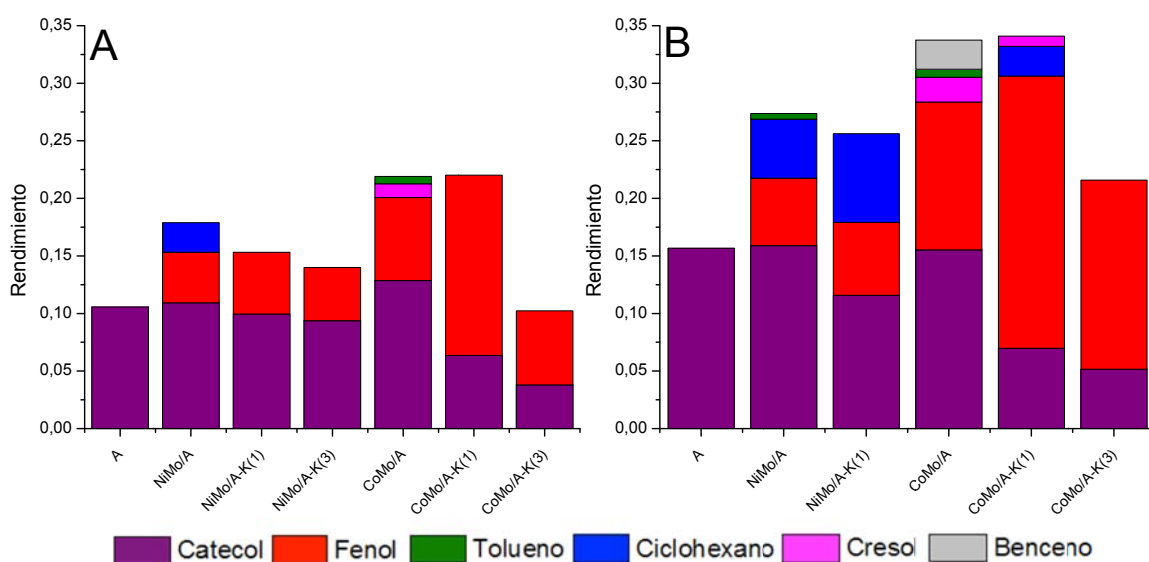
Figura 6. Rendimiento de productos de conversión del guaiacol del soporte sin modificar y modificado con K a isoconversión (5%).



Los rendimientos de productos de HDO de guaiacol obtenidos por el soporte y por cada catalizador durante su evaluación catalítica al 15 y 30% de conversión de guaiacol se presentan en la Figura 7A y Figura 7B respectivamente. Se observa que el rendimiento de la alúmina a una conversión mayor sigue siendo exclusivo hacia catecol. A conversión del 15%, los catalizadores CoMo/A y NiMo/A muestran mayor rendimiento hacia catecol, seguido por fenol. El CoMo/A también exhibe rendimiento hacia cresol y tolueno, y el NiMo/A hacia

ciclohexano. Al incrementar la conversión, para los dos catalizadores convencionales el rendimiento hacia catecol es similar al presentado por la alúmina y el rendimiento hacia fenol incrementa, siendo este último mayor para el CoMo/A. A su vez, para el CoMo/A el rendimiento hacia cresol incrementa, hacia tolueno permanece constante y aparece benceno. Para el NiMo/A incrementa el rendimiento hacia ciclohexano y aparece tolueno.

Figura 7. Rendimiento de productos de HDO de guaiacol a isoconversión: (A)15%; (B)30%.



De manera general se evidencia que al modificar el soporte con K el rendimiento hacia catecol disminuye y hacia fenol incrementa, si se les compara con los catalizadores convencionales. Los catalizadores NiMo/A-K(1) y CoMo/A-K(1) exhiben al 30% de conversión rendimiento hacia ciclohexano. No obstante, comparados con los otros catalizadores, el NiMo/A-K(1) muestra el mayor rendimiento hacia ciclohexano y el CoMo-K(1) hacia fenol. A altas conversiones el NiMo/A-K(1) es el catalizador más selectivo para la producción de compuestos desoxigenados.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se discuten los resultados obtenidos. Se presenta la discusión con respecto al efecto presentado por el soporte, los soportes modificados con K, las fases metálicas sulfuradas y el efecto de la incorporación de K en el soporte de los catalizadores de fases metálicas sulfuradas, durante la HDO de guaiacol.

3.1. EFECTO DEL SOPORTE EN LA HDO DE GUAIACOL

La alúmina posee una actividad catalítica intermedia comparada con los demás catalizadores según los datos reportados en la Tabla 5, sin embargo, exhibe un rendimiento exclusivo hacia la formación de catecol. Los resultados obtenidos de PAD (Fig. 4 y Tabla 4) evidencian que en la superficie de la alúmina se encuentran principalmente sitios ácidos tipo III, seguido por los sitios IIA, que son de acidez intermedia. Por lo tanto, se puede afirmar que los sitios ácidos de la alúmina son activos y favorecen la ruta de DME expuesta en la Fig. 1. Lo anterior coincide con lo planteado por varios autores [10,12,15,16].

3.2. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON K EN LA HDO DE GUAIACOL

Según los resultados de PAD obtenidos para A-K(1) y A-K(3) se evidencia que la acidez de la alúmina disminuye y esto coincide con lo reportado en la literatura [26,27,40,41]. En este sentido, De Miguel *et al.* [41] plantean que al incorporar K al soporte este tiende a depositarse selectivamente en los sitios OH unidos al Al⁺³ de configuración tetraédrica como los sitios IIA y IA, debido a la formación del complejo $[\equiv\text{Al}-\text{OH}]^-\text{K}^+$, el cual genera una disminución de la acidez de la alúmina por el envenenamiento de los sitios ácidos.

Pese a la disminución en la acidez de la alúmina por la incorporación de K, durante la evaluación catalítica el rendimiento de A-K(1) y A-K(3) fue exclusivo hacia la formación de catecol, no obstante, se evidenció una disminución en la

producción de este al incrementar el contenido de K. Este efecto puede explicarse por el bloqueo de los sitios ácidos activos en la alúmina por la incorporación del metal alcalino. Con base en lo expuesto anteriormente, se puede afirmar que la incorporación exclusiva de K al soporte no favorece la producción de compuestos desoxigenados durante la reacción de HDO de guaiacol.

3.3. EFECTO DE LAS FASES SULFURADAS EN LA HDO DE GUAIACOL

Analizando los resultados obtenidos durante la evaluación de los catalizadores NiMo/A y CoMo/A se constata que la presencia de las fases sulfuradas en el catalizador favorecen la formación de compuestos desoxigenados durante la reacción de HDO de guaiacol, sin embargo, no se elimina la producción de catecol y concuerda con lo reportado en la literatura [10-12,15,16], pese a la disminución en la acidez evidenciada en los resultados de PAD. Para ambos catalizadores el catecol aparece como producto primario, y en este sentido, Bredenberg *et al.* [42] sugieren que la hidrogenólisis del enlace O-metilo (ruta de DME) se puede llevar a cabo tanto en la superficie del soporte como en la fase metálica sulfurada, lo que explicaría su producción tanto con la alúmina como con los catalizadores sulfurados.

En cuanto a la actividad catalítica, si se compara con aquella presentada por la alúmina, en ambos catalizadores se evidencia un incremento, y este es mayor para el catalizador NiMo/A, lo cual concuerda con lo reportado por Laurent *et al.* [11]. El catalizador CoMo/A exhibe una selectividad hacia productos parcialmente desoxigenados como el fenol mayor que el NiMo/A, en tanto que este último presenta un mayor rendimiento hacia compuestos totalmente desoxigenados.

Con base en el esquema de reacción que se presenta en la Fig. 1, se evidencia que el catalizador CoMo/A favorece las dos rutas de conversión de guaiacol a fenol, DME y DMO. Lo anterior se justifica con lo expuesto por Bui *et al.* [15,16], quienes plantean que la fase metálica sulfurada MoS₂ favorece la ruta DME en

tanto que el efecto promotor del Co sobre el Mo favorece la ruta DMO, que se corrobora por la presencia de metanol. En cuanto al NiMo/A, este favorece exclusivamente la ruta DME. Referente a las rutas de desoxigenación del fenol, el catalizador NiMo/A favorece la ruta HID, obteniendo como principal producto desoxigenado ciclohexano, que podría explicarse por el alto carácter hidrogenante y que concuerda con lo reportado por Yoosuk *et al.* [43], quienes analizaron el efecto promotor del Ni en catalizadores NiMo durante la reacción de HDO de fenol. Por su parte, el CoMo/A favoreció principalmente la ruta DDO, que se evidencia en la producción de benceno, y concuerda con lo obtenido por Bui *et al.* [16].

3.4. EFECTO DE LA ADICIÓN DE K AL SOPORTE DE LOS CATALIZADORES CoMo y NiMo EN LA HDO DE GUAIACOL

Con la adición de K al soporte de los catalizadores NiMo y CoMo se evidencia una disminución en la actividad catalítica inicial de HDO de guaiacol, comparada con la actividad exhibida por los catalizadores soportados en alúmina sin modificar y esta disminución es mayor al incrementar el contenido de K. Una explicación radica en el hecho de que al incorporar K los sitios activos del soporte, y que favorecen la reacción de DME, se bloquean. Por otra parte, en el espectro de DRS obtenido para el catalizador CoMo/A, se observa que las bandas asociadas a especies de Co tetraédrico y que se relacionan a la presencia de CoAl_2O_4 [39] disminuyen con el incremento en el contenido de K; el cambio en la banda a 540 nm indicaría la presencia de especie de Co octaédrico, como las que se encuentran en el CoMoO_4 [44]. En el espectro de DRS para el catalizador NiMo/A, la banda alrededor de 640 nm está relacionada con la presencia de NiAl_2O_4 [37] y al incrementar el contenido de K esta banda aumenta indicando cambios en las especies asociadas al níquel tetraédrico debido a modificaciones en la fuerza de interacción entre el Ni, el Mo y el soporte, causadas por la incorporación del metal alcalino. En este sentido, los cambios que se reportan en las curvas de DRS al incrementar el contenido de K podrían estar relacionados con la formación de nuevas especies o la modificación de las presentes, y explicarían la disminución

de los sitios activos presentes en la fase metálica, y como consecuencia, la caída en la actividad. En este sentido, Pérez *et al.* [29] proponen que la adición de metal alcalino al soporte puede producir un cambio en la dispersión de la fase metálica, modificando o bloqueando los sitios activos y generando así, una disminución en la actividad. Por su parte, Verbruggen *et al.* [45,46] plantean que la presencia de los iones K^+ en el soporte modifica la estructura del óxido de molibdeno, favoreciendo la formación de especies de molibdeno en coordinación tetraédrica, las cuales disminuyen la reducibilidad del metal y por lo tanto, causan una disminución en la actividad en reacciones de HDS. Estos mismos autores encontraron que para una relación K/Mo igual a 2 se detecta la especie K_2MoO_4 .

Según las gráficas de distribución de productos presentadas en el anexo B y con base en la Fig. 1 se observa que las rutas de conversión de guaiacol que siguen los catalizadores soportados en alúmina modificada con K son las mismas que aquellas exhibidas por los catalizadores NiMo/A y CoMo/A, es decir, los catalizadores de fase NiMo favorecen la DME en tanto que la fase CoMo favorece las dos: DME y DMO [15,16].

Con relación al rendimiento hacia productos de HDO de guaiacol, el de los catalizadores cuyo soporte se modificó con K es mayor comparado con el rendimiento presentado por los catalizadores NiMo/A y CoMo/A, evidenciando el efecto positivo de la modificación del soporte. El rendimiento hacia la formación de compuestos con un sustituto oxigenado como fenol y cresol fue mayor con los catalizadores de fase CoMo, que se explicaría en la presencia de mayor cantidad de sitios responsables de hidrogenólisis del enlace carbono aromático-oxígeno en esta fase. Sin embargo, los catalizadores de fase NiMo poseen el mayor rendimiento hacia la formación de compuestos desoxigenados como ciclohexano, lo cual se explica en el alto carácter hidrogenante presentado por la fase NiMo [43].

Las curvas PAD para los catalizadores NiMo/A-K(1) y CoMo/A-K(1) son similares a la de la alúmina y a la de los catalizadores sin modificar, no obstante, se evidencia una disminución en la concentración de los sitios tipo III y IA, que conlleva a la disminución de la acidez, la cual se explica según lo planteado por De Miguel *et al.* [41] y que fue expuesta antes (ítem 3.2.). Por su parte, los catalizadores NiMo/A-K(3) y CoMo/A-K(3) exhibieron un comportamiento diferente al de las curvas de PAD de la alúmina y de los catalizadores sin modificar: los picos relacionados con cada grupo OH y asociados a un rango de pH se desplazaron. El desplazamiento presentado por las señales de estos catalizadores según lo plantean algunos autores [47] puede asociarse a la disminución de la fortaleza ácida y densidad de sitios ácidos, o a la formación de nuevas especies. Por lo tanto, se corrobora la disminución de la acidez de los catalizadores con la adición de K y se evidencia que al incrementar el contenido de K el efecto es mayor. En este sentido, los resultados de PAD concuerdan con lo obtenido por Pérez *et al.* [29] y García *et al.* [40], quienes empleando análisis de TPD de NH₃ y FT-IR de piridina respectivamente, determinaron que al incorporar K al soporte de los catalizadores CoMo/Al₂O₃ los sitios ácidos disminuyen. Con base en lo anterior y analizando los resultados de la evaluación catalítica se evidencia que todos los catalizadores con soporte modificado con K exhibieron una menor producción de catecol y a su vez, incrementaron la producción de fenol y compuestos desoxigenados como el ciclohexano. Lo anterior era el resultado esperado, dado que, según lo sugerido en la literatura [12,15,16] al reducir la acidez del soporte es posible disminuir la producción de catecol y compuestos metilados y a su vez, favorecer las reacciones de HDO de guaiacol. Sin embargo, debe destacarse que pese a que con 3% de K se disminuye más la acidez del soporte y se aumenta la selectividad a compuestos desoxigenados, la actividad catalítica disminuye drásticamente, en tanto que con los catalizadores modificados con 1% de K se obtiene un balance intermedio entre actividad y selectividad, en comparación con los catalizadores convencionales.

4. CONCLUSIONES

Es posible mejorar el rendimiento hacia fenol y productos desoxigenados con los catalizados CoMo y NiMo soportados en alúmina, modificando sus propiedades ácidas mediante la incorporación de K al soporte. Sin embargo, para contenidos de K mayores a 1% la actividad catalítica disminuye drásticamente.

Los catalizadores con fases sulfuradas de Ni y Mo son más selectivos hacia la formación de compuestos hidrodeseoxigenados, como el ciclohexano, que los catalizadores con fases sulfuradas de Co y Mo, a conversiones altas de guaiacol.

BIBLIOGRAFÍA

Acevedo, G. Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/Al₂O₃ modificada con boro y metales alcalinos utilizando el método de distribución de afinidad protónica (PADs). Bucaramanga: UIS, CICAT, 2009. [27]

Adachi, M., Contescu, C., y Schwarz, J. The use of Proton Affinity Distributions for the characterization of active sites of alumina-supported Co-Mo catalysts. *Journal of Catalysis* 1996; 158: 411-419. [31]

Baker, E., y Elliott, D., en "Research in Thermochemical Biomass Conversion". (A. Bridgwater y J. Kuester, Eds.), p. 883. Elsevier, London, 1988. [9]

Bredenberg, J. Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond: I. Hydrocracking of some simple aromatic O-compounds. *Journal of Catalysis* 1982; 77: 242-247. [42]

Bridgwater, A. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today* 1996; 29: 285-295. [4]

Bridgwater, A. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 2012; 38: 68-94. [1]

Bui, V., Laurenti, D., Afanasiev, P., y Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011; 101: 239–245. [16]

Bui, V., Laurenti, D., Afanasiev, P., y Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011; 101: 246–255. [15]

Busca, G. Bases and basic materials in industrial and environmental chemistry: A review of commercial processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009; 48: 6486–6511. [25]

Centeno, A., Laurent, E., y Delmon, B. Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl and guaiacol-type molecules. *Journal of Catalysis* 1995; 154: 288–298. [12]

Contescu, C., Jagiello, J., y Schwarz, J. Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* 1995; 91: 237-252. [30]

Damyanova, S., Spojakina, A., y Jiratova, K. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 1995; 125: 257-269. [37]

De Miguel, S., Scelza, O., Castro, A., y Soria, J. Characterization of γ -alumina doped with Li and K by infrared studies of CO adsorption and Al- NMR. *Topics in Catalysis* 1994; 1: 87-94. [41]

Dermibas, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy* 2011; 88: 17–28. [3]

Elliot, D. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels* 2007; 21: 1792–1815. [7]

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

Ferrari, M., Delmon, B., y Grange, P. Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Carbon* 2002; 40: 497–511. [18]

Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* 2000; 199: 147–190. [6]

Furimsky, E., y Massoth, F. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 1999; 52: 381-495. [17]

Garcia, G., Fierro, J., y Bañares, M. Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today* 2003; 78: 219-228. [40]

Gevert, B., Otterstedt, J., y Massoth, F. Kinetics of the HDO of methyl- substituted phenols. *Applied Catalysis* 1987; 31: 119-131. [36]

Ghampson, I., Sepúlveda, C., Garcia, R., García Fierro, J., Escalona, N. y De Sisto, W. Comparison of alumina and SBA-15 supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis A: General* 2012; 435-436; 51-60. [23]

Gutierrez, A., Kaila, R., Honkela, M., Slioor, R., y Krause, A. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today* 2009; 147: 239-246. [22]

Henker, M., Wendlandt, K., Valyon, J., y Bornmann, P. Structure of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ catalysts. *Applied Catalysis* 1991; 69: 205-220. [38]

Herrera, J., y Resasco, D. Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co-Mo interaction in the catalyst. *Journal of Catalysis* 2004; 221:

354-364. [44]

Knözinger, H., y Ratnasamy, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 1978; 17: 31-70. [33]

Laurent, E., Centeno, A., y Delmon, B. Coke formation during the hydrotreating of biomass pyrolysis oils: influence of guaiacol type compounds. *Studies in Surface Science and Catalysis* 1994; 88: 573-578. [35]

Laurent, E., y Delmon, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. I. Catalytic reaction schemes. *Applied Catalysis A* 1994; 109: 77-96. [10]

Laurent, E., y Delmon, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfide CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. *Applied Catalysis A* 1994; 109: 97-115. [11]

Laurent, E., Grange, P., y Delmon, B., en "Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th EC Conference, Athens". (G. Grassi, A. Collina y H. Zibetta, Eds.), p. 672. Elsevier, London/New York, 1991. [8]

Lee, C., Yoon, J., Suh, Y., Choi, J., Ha, J. Suh, D., *et al.* Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications* 2012; 17: 54-58. [24]

Mohan, D., Pittman, C., y Steele, P. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 2006; 20: 848-889. [2]

Montanari, T., Castoldi, L., Lietti, L., y Busca, G. Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina. *Applied Catalysis A: General* 2011; 400: 61–69. [26]

Mortensen, P., Grunwaldt, J., Jensen, P., Knudsen, K., y Jensen, A. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General* 2011; 407: 1-19. [5]

Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R., Block, D., y Gates, B. Catalytic conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: reaction network including hydrodeoxygenation reactions. *Energy & Fuels* 2011; 25: 3417-3427. [14]

Pérez, D., Eloy, P., Gaigneaux, E., Giraldo, S., y Centeno, A. Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2010; 390: 59-70. [29]

Pérez, D. Giraldo, S., y Centeno, A. Efecto del potasio en catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) sobre el hidrotratamiento de naftas. *Información Tecnológica* 2009; 20: 11-20. [28]

Rudzinski, W., Jagiello, J., y Grillet, Y. Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *Journal Colloid Interface Science* 1982; 87: 478-491. [32]

Sarbak, Z. Acidity and catalytic activity of cobalt-molybdena-catalyst supported on alumina. The effect of incorporation sequence of sodium and fluoride ions. *Applied Catalysis A: General* 1997; 164: 13-19. [47]

Sepúlveda, C., Escalona, N., García, R., Laurenti, D., y Vrinat, M. Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS₂ supported catalysts. *Catalysis Today* 2012; 195: 101-105. [13]

Sepúlveda, C., Leiva, K., García, R., Radovic, L., Ghampson, I., De Sisto, W., et al. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons. *Catalysis Today* 2011; 172: 232-239. [20]

Vakros, J., Kordulis, C., y Lycourghiotis, A. Cobalt oxide supported γ -Al₂O₃ catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration. *Langmuir* 2002; 18: 417-422. [39]

Vera, C., y Aragón, R. Evidencia óptica de semiconducción directa en γ -Bi₂MoO₆. ISSN 1850-1158. [34]

Verbruggen, N., y Knözinger, H. Reducibility and hydrodesulfurization activity of K-doped MoO_x/Al₂O₃ and MoO_x/SiO₂ catalysts. *Langmuir* 1994; 10: 3148-3155. [45]

Verbruggen, N., Mestl, G., von Hippel, L., Lengeler, B., y Knözinger, H. Structure of K-doped molybdena-on-alumina catalysts as studied by X-ray absorption and Raman Spectroscopy. *Langmuir* 1994; 10: 3063-3072. [46]

Yoosuk, B., Tumnantong, D., y Prasassarakich, P. Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation. *Fuel* 2012; 91: 246-252. [43]

Zhao, H., Li, D., Bui, P., y Oyama, S. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2011; 391: 305-310. [21]

ANEXOS

ANEXO A. Contenido real de metales determinados por absorción atómica

Catalizador*	%K	%MoO ₃	%NiO
A-K(1)	1,2		
A-K(3)	3,3		
CoMo/A-K(1)	1,1	9,8	
CoMo/A-K(3)	3,2	10,1	
NiMo/A		10,4	2,9
NiMo/A-K(1)	1,3	10,3	3,1
NiMo/A-K(3)	2,8	9,7	3,3

*El número entre paréntesis indica el porcentaje en peso nominal de K. A= γ -Al₂O₃.

ANEXO B. Evolución con el tiempo de los productos de HDO de guaiacol para: (a) Alúmina; (b) A-K(1); (c) CoMo/A; (d) CoMo/A-K(1); (e) CoMo/A-K(3); (f) NiMo/A; (g) NiMo/A-K(1); (h) NiMo/A-K(3).

