

**DESEMPEÑO DE CATALIZADORES CoMo/ASAs EN LA DESOXIGENACIÓN
DE BIOACEITES**

YENNY MARCELA EUGENIO QUINTERO

YHITZAK SHAMIR VÁSQUEZ REYES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**DESEMPEÑO DE CATALIZADORES DE CoMo/ASAs EN LA
DESOXIGENACIÓN DE BIOACEITES**

YENNY MARCELA EUGENIO QUINTERO

YHITZAK SHAMIR VÁQUEZ REYES

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

Ingeniero Químico

Directora

Prof. SONIA A. GIRALDO DUARTE

Ingeniera Química, Ph.D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

A Dios por hacer posible este gran paso en mi vida y por ser mi fiel amigo durante todo este proceso.

A mis padres Mary y Aliro por su paciencia, su entrega y apoyo incondicional, por esta gran oportunidad que me brindaron y por darme siempre una palabra de aliento.

A mi hermanita Nata por llenarme todos los días de motivación con su inocencia y su ternura, pero sobre todo por su gran amor, ese que me llenó de fuerzas en todo momento.

A mi compañero y amigo del alma Yshit porque juntos logramos dar este gran paso en nuestras vidas, el cual no habría sido posible sin su cariño y dedicación.

Marcela Eugenio

A Dios por brindarme esta oportunidad, por darme la vida y regalarme una familia llena de amor y entrega.

A mis padres César y Olga a quienes amo, porque juntos logramos este gran sueño, el cual no hubiera sido posible sin su enorme sacrificio y berraquera, pero sobretodo por su gran cariño y comprensión.

A mis hermanos César y Miguelito porque siempre me dieron fuerzas y me contagiaron de su incesante alegría.

A mi compañera y amiga del alma Marce "La Monita", porque juntos logramos dar este gran paso en nuestras vidas, el cual no habría sido posible sin su cariño y dedicación.

Yhitzak Vásquez

AGRADECIMIENTOS

A nuestra directora Sonia A. Giraldo por su enorme comprensión y valiosas contribuciones a este trabajo.

Al Ingeniero Iván Mora por su orientación en el desarrollo de esta investigación.

Al Ingeniero Mauricio Morales y en general a todos los profesores y compañeros del CICAT por su apoyo y colaboración en el desarrollo de esta investigación.

Agradecemos a nuestros docentes, quienes cimentaron nuestras bases de formación, por el apoyo constante e incondicional entrega de sus conocimientos. Así también por el tiempo valioso que prestaron como profesionales para orientarnos.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la Escuela de Ingeniería Química por darnos la oportunidad de formarnos como profesionales íntegros.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
1.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	21
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	22
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	24
1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS	25
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
2.1 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN $Si/(Si+Al)$ SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y EL DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES.....	26
2.2 INFLUENCIA DEL SODIO EN LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y EL DESEMPEÑO DE UN CATALIZADOR CON RELACIÓN $Si/(Si+Al)$ DE 0,25.	32
3. CONCLUSIONES	37
REFERENCIAS	38
ANEXOS	46

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción para la desoxigenación de guayacol (DME: desmetilación; DMO: desmetoxilación; DOH: deshidroxilación; Me : metil)	20
Figura 2. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de los catalizadores CoMo/ASAxx.....	26
Figura 3. Curvas PAD de los catalizadores CoMo/ASAxx sin activar y el soporte ASA15.....	28
Figura 4. Actividad de catalizadores CoMo/ASAxx en la HDO del guayacol.	30
Figura 5. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ del CoMo/ASA25 y CoMo/ASA25Na.	33
Figura 6. Curvas PAD para el catalizador sin Na y con Na.....	35
Figura 7. Actividad de soportes y catalizadores sin Na y con Na en la HDO del guayacol.....	36

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores	27
Tabla 2. Selectividad hacia la formación de fenol para una conversión del 32% ...	32
Tabla 3. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores con relación Si/(Si+Al) de 0.25, sin Na y con Na.	33
Tabla 4. Selectividad hacia la formación de fenol para una conversión del 32% ...	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Conversión de guayacol para los CoMo/ASAxx y el soporte ASA15	46
Anexo B. Conversión de guayacol para los de soportes y catalizadores sin Na y con Na.	47
Anexo C. Picos encontrados en las curvas PAD de los catalizadores CoMo/ASAxx sin activar y el soporte ASA15	48
Anexo D. Picos encontrados en las curvas PAD de los soportes y catalizadores sin Na y con Na.....	49

RESUMEN

TITULO: DESEMPEÑO DE CATALIZADORES CoMo/ASAs EN LA DESOXIGENACIÓN DE BIOACEITES.*

AUTORES: Yenny Marcela Eugenio Quintero, Yhitzak Shamir Vásquez Reyes. **

PALABRAS CLAVE: bioaceite, estabilización, hidrodeshidrogenación, guayacol, CoMo/ASAs, sitio ácido.

El objetivo del hidrotratamiento de los bioaceites es eliminar al máximo los compuestos oxigenados evitando la formación de productos sólidos y la polimerización. Se utilizaron catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASAs) con el objetivo de analizar el efecto de la acidez, debido a la variación de la relación $Si/(Si+Al)$ y la modificación con sodio, en la desoxigenación de guayacol. Los soportes fueron preparados por el método sol-gel y los catalizadores por el método de impregnación húmeda incipiente. Los catalizadores fueron caracterizados por isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, curvas de distribución de afinidad protónica y absorción atómica. Se encontró que la modificación del soporte influencia el comportamiento catalítico, debido a los cambios en las propiedades ácidas del soporte y su fuerte influencia en la dispersión de la fase activa. Por lo tanto, también afecta la actividad del catalizador hacia la conversión del guayacol y su selectividad hacia la formación de fenol. Los resultados mostraron que el aumento en la relación $Si/(Si+Al)$ genera una disminución de los sitios ácidos Lewis del soporte y de la dispersión de la fase activa, como consecuencia la actividad del catalizador también disminuye, mientras la selectividad hacia la formación de fenol no sufre cambios significativos. No obstante, la adición del sodio al soporte dio como resultado un catalizador más selectivo hacia la formación de fenol sin afectar significativamente la actividad.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ph. D.

ABSTRACT

TITLE: CATALYTIC PERFORMANCE OF ASA SUPPORTED CoMo CATALYSTS FOR DEOXYGENATION OF BIO-OILS. *

AUTHORS: Yenny Marcela Eugenio Quintero, Yhitzak Shamir Vásquez Reyes. **

KEYWORDS: bio-oil, stabilization, hydrodeoxygenation, guaiacol, CoMo/ASA, acid site.

The goal of the bio-oils hydrotreatment is to eliminate the maximum amount of oxygenated compounds avoiding the coke formation and the polymerization. Amorphous aluminosilicates (ASA) supported CoMo catalyst were used in order to analyze the effect of the acidity, due to the variation of the Si/(Si+Al) ratio and the sodium modification, in the deoxygenation of guaiacol. The supports were prepared by the sol-gel method and the metallic phase was added by incipient wetness impregnation. Prepared catalysts were characterized by nitrogen adsorption-desorption isotherms, proton affinity distribution, and atomic absorption spectroscopy. It was found that support modification influences the catalytic performance due to the changes in the acidic properties of the support and its strong influence on the dispersion of the active phase. Therefore, it also affects the activity towards guaiacol conversion and the selectivity towards phenol formation. Results showed that the increase in the Si/(Si+Al) ratio generates a decrease in the Lewis acid sites of the support and the dispersion of the active phase, causing the catalytic activity also declines, while the selectivity towards phenol formation does not undergo significant changes. Nevertheless, the sodium modification resulted in a more selective catalyst without significantly affecting the activity.

* Thesis to obtain the degree of Chemical Engineer.

** Faculty of Physical-chemical engineering. Department of Chemical Engineering. Director: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ph. D.

INTRODUCCIÓN

El crecimiento en la demanda de combustibles y la aplicación de leyes medioambientales más exigentes, en cuanto a contenidos de azufre, han generado un progresivo interés en la utilización de fuentes de energía renovables y limpias como la materia orgánica o biomasa. Sin embargo, ésta debe transformarse para ser aprovechada eficientemente y la pirólisis rápida es una buena alternativa para lograr su mejoramiento [6]. La pirólisis se puede realizar a temperaturas moderadas y tiempos cortos, lo que lleva a una alta producción de líquidos o bioaceites con altos contenidos de agua y oxígeno. Los bioaceites producidos son una mezcla de diversos componentes, principalmente oxigenados, que les confieren propiedades como corrosividad, alta viscosidad, inestabilidad térmica y tendencia a la polimerización, que no permiten su uso como combustible [36, 37]. En ese sentido se considera al hidrot ratamiento (HDT) catalítico como una opción viable para mejorar la estabilidad térmica e incrementar el valor calorífico de los bioaceites [7], ya que permite la eliminación del oxígeno mediante la hidrodeseoxigenación (HDO), y gracias a su similitud con las reacciones de hidrodeseulfuración (HDS) e hidrodese nitrogenación (HDN) de las fracciones de petróleo, es posible aprovechar la experiencia que ya se tiene en estos procesos. Es así como Laurent *et al.* [31] y Baker *et al.* [3] lograron hidrodeseoxigenar bioaceites a diversas temperaturas entre 350 y 400°C y altas presiones, utilizando catalizadores CoMo/Al₂O₃, en forma de óxidos y sulfurados, NiMo/Al₂O₃ sulfurados, CoMo/ZeolitaY, NiMoP/ZeolitaY, y obtuvieron hidrocarburos parecidos a los derivados del petróleo. Sin embargo, también encontraron que sobre el catalizador se depositaban productos sólidos, principalmente a tiempos de residencia cortos, y que a bajas temperaturas se originaban reacciones de polimerización y policondensación. Todo esto se debe a que los compuestos del bioaceite tienen diferentes reactividades. Por lo tanto, concluyeron que el HDT debe llevarse a cabo en dos etapas [2, 19]: una etapa de estabilización, ejecutada a bajas temperaturas (entre 200 y 300°C) para desoxigenar los componentes más

reactivos como cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y moléculas tipo guayacol; y una segunda etapa a temperaturas más elevadas para desoxigenar los componentes más refractarios como fenoles y furanos, alcanzando finalmente un biocombustible mejorado. Si bien ambas etapas son necesarias para hacer del bioaceite un combustible más competitivo, es en la etapa de estabilización en la que se logra obtener un aceite más estable, que puede ser almacenado por más tiempo e incluso puede ser usado como aditivo para otros combustibles. Es en esta etapa en la que se enfoca este trabajo.

Varios estudios se han realizado en la estabilización de cargas reales. Wildschut *et al.* [48, 47] con catalizadores Pd/C y Pt/C reducidos obtuvieron altos grados de desoxigenación, pero se desactivaron por el alto contenido de agua de las cargas. Yakovlev *et al.* [50] encontraron que catalizadores de NiCu no sulfurados soportados en ZrO₂ y CeO₂ poseen una alta actividad hacia la HDO. No obstante, las cargas se polimerizaban a bajas temperaturas (< 300°C). En otras investigaciones también usaron Ru/C sulfurado [11, 49] pero no obtuvieron buenos resultados, ya que este catalizador es más selectivo hacia la hidrogenación (HID) de los anillos aromáticos y se desactiva casi inmediatamente debido a la deposición de coque. Otros autores encontraron que la alúmina, como soporte de catalizadores usados con cargas reales, mostró ser inadecuado por la alta presencia de agua en la carga [18, 29, 44]. Debido a que la HDO de cargas reales siempre conduce a la desactivación, formación de productos sólidos o polimerización, se deben utilizar compuestos modelo para estudiar la estabilización de los bioaceites.

Un gran número de investigaciones relacionadas con la etapa de estabilización de bioaceites se han desarrollado con moléculas modelo [10, 12, 23, 28, 30, 35, 38, 42, 43, 46, 51]. Centeno *et al.* [10] trabajaron con guayacol, dietilsebacato y 4-metilacetofenona, y con catalizadores CoMo sulfurados básicos y soportados en alúmina, carbón, sílice, y sobre alúmina modificada con potasio o platino. Para la eliminación del grupo carbonilo de la 4-metilacetofenona los catalizadores con

mayor actividad fueron los soportados en alúmina y carbón a pesar de las diferencias en acidez, y los que presentaron menor actividad fueron los catalizadores no soportados y el soporte de alúmina. Para la eliminación del grupo éster carboxílico del dietilsebacato las actividades fueron altas con todos los catalizadores excepto con la alúmina y los soportados en sílice; sin embargo la alúmina presentó mayor actividad que la sílice. Con respecto a la selectividad, los catalizadores soportados en alúmina mostraron la más alta descarboxilación y desesterificación (excepto para el modificado con potasio). Para la conversión de guayacol el catalizador menos activo fue el soportado en carbón activado y los más activos fueron los soportados en alúmina y en alúmina modificada con platino; sin embargo, sus selectividades hacia fenol fueron pequeñas y hubo formación de productos sólidos; los soportados en carbón aunque tuvieron actividades pequeñas lograron una mayor selectividad hacia la formación de fenol. Otros trabajos [11, 12, 28, 29, 30] también reportan actividades considerables en la HDO de los grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo y metoxilo usando catalizadores convencionales NiMo y CoMo sulfurados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, así como también para el NiMo soportado en carbón activado, siendo este último más selectivo hacia la HDO pero con una menor actividad. Zhao *et al.* [51] midieron la actividad en HDO de guayacol usando catalizadores fosfatados soportados en SiO_2 y encontraron que el más activo era el $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$, seguido de $\text{Fe}_2\text{P/SiO}_2$, WP/SiO_2 y MoP/SiO_2 . Los principales productos fueron benceno y fenol. Además probaron un catalizador comercial $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$, el cual mostró baja actividad, y un catalizador $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, que fue más activo que los catalizadores fosfatados, pero menos selectivo hacia la HDO, ya que sólo producía catecol. Asimismo, Gutiérrez *et al.* [23] probaron catalizadores con metales nobles (Rh, Pd, Pt) reducidos, donde el catalizador que contiene Rh presenta una actividad similar o mayor que la de un catalizador $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$. La deposición de carbón sobre los catalizadores con metales nobles fue menor que la de un catalizador convencional. Sin embargo, los altos precios de los metales nobles los hacen poco atractivos para aplicaciones industriales. Sepúlveda *et al.* [42] encontraron con $\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$ altas

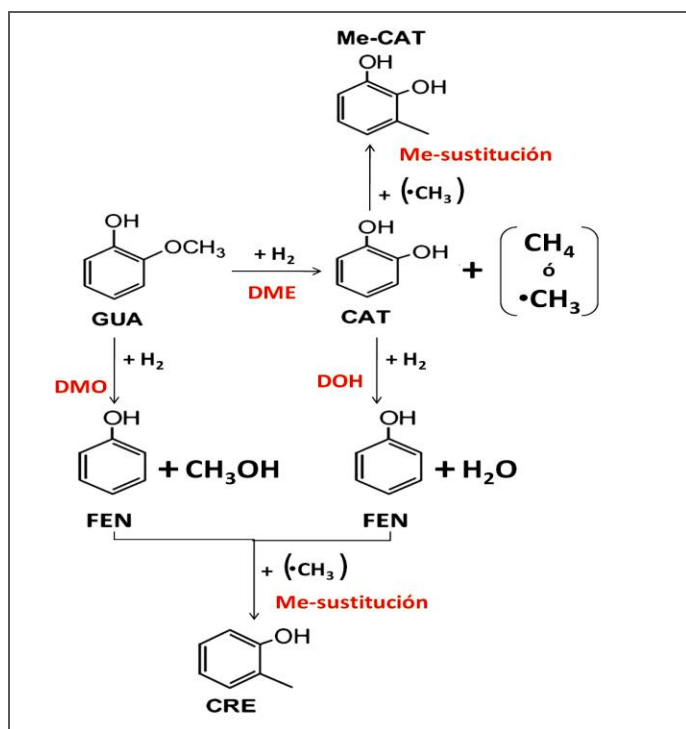
actividades en la HDO de guayacol, pero con el soportado en alúmina se formaban más compuestos metilados debido a su acidez. Leyva *et al.* [43] trabajaron con Mo₂N soportado en carbón comercial, con el cual obtuvieron una alta relación fenol/catecol, y una desoxigenación parcial del guayacol. Olcese *et al.* [38] demostraron que Fe/SiO₂ y Fe/C son catalizadores selectivos hacia la HDO de guayacol, aunque el Fe/C tiene una mayor selectividad en la producción de fenoles y cresoles. Varias investigaciones [35, 46] muestran que tanto MoO₃ y MoS₂ presentan alta actividad hacia la HDO de acroleína y 4-metilfenol, debido a la presencia de sitios ácidos fuertes Lewis y Brønsted, aunque el MoS₂ presenta mayor actividad que el MoO₃.

Diversos materiales se han utilizado como soporte de catalizadores en el mejoramiento de los bioaceites, desde los más ácidos como la zeolita, hasta los más neutros como el carbón, obteniéndose asimismo diversos resultados. Se observa que para los soportes más ácidos se logran altos grados de conversión pero baja selectividad hacia compuestos desoxigenados, mientras que para los más neutros sucede lo contrario. En ese sentido, es necesario encontrar un equilibrio entre actividad y selectividad, y este equilibrio puede hallarse probando soportes nuevos o controlando las propiedades ácidas de los soportes ya usados. Por esta razón el uso de aluminosilicatos amorfos (ASAs) sería adecuado, ya que sus propiedades ácidas pueden ser modificadas con la variación en la relación Si/(Si+Al) o con la adición de sodio. Además, este soporte ya ha sido utilizado en la HDS de fracciones del petróleo, con los que han obtenido resultados prometedores [26, 40]. Con respecto a las fases activas, los sulfuros de Co y Mo son los más utilizados gracias a que combinan una actividad alta hacia la HDO con una alta selectividad hacia compuestos no metilados [10, 11, 12, 28, 29, 30, 51].

Por otra parte, para evaluar el comportamiento de un catalizador, la molécula modelo utilizada debe ser apropiada para lograr un análisis claro, en este caso, el guayacol fue seleccionado como molécula modelo de los compuestos que se

deben transformarse en la etapa de estabilización de los bioaceites, ya que está presente, relativamente, en altas concentraciones (ca. 3,7% en peso) [33] y posee dos grupos oxigenados distintos, lo cual permite un mayor análisis de las funcionalidades del catalizador que juegan un papel importante en la HDO. En la Figura 1 se muestra el esquema de reacción para la primera etapa de desoxigenación del guayacol.

Figura 1. Esquema de reacción para la desoxigenación de guayacol (DME: desmetilación; DMO: desmetoxilación; DOH: deshidroxilación; Me: metil)



Fuente: Bui *et al.* [8]

De acuerdo con todo lo anterior, en este trabajo se estudia el desempeño de los catalizadores sulfurados CoMo soportados en ASAs con diferentes relaciones Si/(Si+Al) y modificada con Na, en la reacción de HDO de guayacol.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon soportes de ASAs con relaciones molares Si/(Si+Al) de 0,15; 0,25; y 0,75 por el método sol-gel descrito por la Parola *et al.* [27]. De acuerdo a este método, se mezclaron en las cantidades requeridas tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma – Aldrich, 98%) y trisecbutóxido de aluminio (ASTB, Sigma – Aldrich, 97%) como precursores de Al y Si respectivamente, bajo una atmósfera inerte usando N₂ de ultra alta pureza. La solución se agitó durante 3 h a temperatura ambiente (25°C) para obtener una mezcla homogénea, posteriormente la temperatura se aumentó a 4°C/min hasta 353 K, con ayuda de un baño de calentamiento en una plancha térmica y con agitación magnética. Se inició la hidrólisis de los precursores adicionando, con una proporción de 0,7 mL/min, agua amoniacal con pH de 9 a la mezcla agitada, la cual permaneció con agitación durante 5 h y consecuentemente se formó el gel. Al finalizar, esta preparación se dejó envejecer durante 5 días en un recipiente abierto a condiciones ambientales (25°C). Seguidamente, se lavó con 2-butanol para eliminar los alcóxidos no hidrolizados. El xerogel obtenido fue secado a 343 K por 2 h y calcinado a 773 K durante 12 h bajo un flujo de aire seco. Posteriormente, se prepararon catalizadores con contenido de 10% en peso de MoO₃ y 2% en peso de CoO por impregnación húmeda incipiente del sólido preparado. Para esto, el soporte se impregnó con una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck, 99%), y se dejó en contacto por 24 h, seguida por 2 h de secado a 343 K y 12 h de calcinación a 773 K. Luego se impregnó con una solución acuosa de Co(NO₃)₂·6H₂O (Merck, 99%), seguida por el mismo procedimiento de secado y calcinación. La cantidad de los precursores y el volumen de cada solución fueron determinados según la cantidad de soporte y su volumen de poro, para luego adicionar un 30% de exceso de agua a la solución. Los soportes fueron llamados ASAx y los catalizadores fueron

llamados CoMo/ASAxx, donde xx representa el contenido en porcentaje molar de Si. Adicionalmente el ASA25 se impregnó con 3% en peso de Na por impregnación húmeda incipiente, utilizando una solución acuosa de NaNO_3 (Merck, 99%) que se dejó en contacto por 24 h, seguida por 2 h de secado a 343 K y 12 h de calcinación a 773 K. Sobre este soporte se impregnaron Mo y Co de la forma descrita anteriormente. De esta manera, se obtuvieron el soporte y el catalizador ASA25Na y CoMo/ASA25Na, respectivamente.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las propiedades texturales de los catalizadores y soportes (área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro) se determinaron con base en las isotermas de adsorción y desorción de N_2 . Para esto, una muestra del material (0,3 g) se desgasificó por 12 h a 343 K y luego se determinó la isoterma en el equipo Quantachrome NOVA 1200.

Para verificar el contenido de Na en el catalizador CoMo/ASA25Na se tomó una muestra de 0,5 g del catalizador y se sometió a temperatura de 343 K en una mezcla de HCl al 75 % v/v (Merck, 37%) y HNO_3 25 % v/v (Merck, 65%). Cuando se disolvió el sólido se tomó 1 mL de la mezcla y se aforó con agua destilada a un volumen de 1000 mL. Esta solución diluida se analizó en el espectrofotómetro de absorción atómica marca Buck Scientific modelo 210 VGP.

Los sitios ácidos del soporte se determinaron mediante una titulación potenciométrica con un equipo Titroline Alpha SCHOTT, que tiene una precisión de 0,001 mv para la medida del pH y 0,001 mL para la adición de titulante. Los materiales se maceraron y tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula < 74 μm para garantizar la homogeneidad en las suspensiones preparadas. Se pesó 0,1 g de muestra y se le adicionaron 50 mL de una solución acuosa de NaNO_3

0,01 N. A continuación la suspensión se tituló con HCl 0,1 M, adicionando pequeños volúmenes y dejando estabilizar el pH por un tiempo de 90 s entre cada adición de titulante, hasta llegar a un pH final de 3. Para cada uno de los materiales se repitió el procedimiento a las condiciones mencionadas anteriormente, pero utilizando NaOH 0,1 M como titulante hasta llegar a un pH de 10. El procedimiento que se empleó en este trabajo para determinar las curvas PAD fue descrito por Contescu *et al.* [1, 13-15]. Los datos de pH y volumen acumulado de titulante obtenidos para cada titulación permitieron construir la función de consumo de protones mediante la Ecuación 1 de balance protónico.

$$H^+ = \Delta V_i * N_t - ((V_0 + \Delta V_i) * ([H^+] - [OH^-])_i) \quad (1)$$

En donde, ΔV_i es el volumen acumulado de titulante en el instante i , N_t es la normalidad del titulante (negativa para base y positiva para ácido), V_0 es el volumen inicial de la solución de NaNO_3 , $([H^+] - [OH^-])_i$ son las concentraciones en el instante i . Después de aplicar el balance protónico y obtener el consumo de protones para cada instante de titulación, se normalizaron estos valores dividiendo entre la masa de la muestra titulada. Los valores estándar de consumo de protones " $Q_{exp} [\text{mmolH}^+ * \text{g}^{-1} \text{ catalizador}]$ " se correlacionaron con el pH para obtener una expresión matemática " $Q(\text{pH}) [\text{mmolH}^+ * \text{g}^{-1} \text{ catalizador}]$ ". Esta correlación se determinó considerando que las variables se relacionaban siguiendo un modelo polinomial, y el grado del polinomio se calculó a través de una regresión múltiple. La expresión matemática que se encontró después del tratamiento estadístico representa la isoterma de adsorción del sistema, la cual se utilizó para hallar la función de distribución de afinidad protónica (PAD), usando los tres primeros términos de la serie expresada en la Ecuación 2.

$$f(\text{pH}) = \left[\frac{dQ}{d\text{pH}} + \frac{\pi^2}{3! * \ln^2(10)} * \frac{dQ}{d\text{pH}^2} + \frac{\pi^4}{5! * \ln^4(10)} * \frac{dQ}{d\text{pH}^5} + \dots \dots \right] \quad (2)$$

1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

El comportamiento de los catalizadores se evaluó a través de la HDO de guayacol. Se empleó un reactor *batch* con agitación constante de 750 rpm (Parr, modelo 4575). El volumen de carga fue de 250 mL y el peso del catalizador fue de aproximadamente 1,7 g, con tamaños de partículas entre 0,18 y 0,6 mm. A estas condiciones se verificó la ausencia de limitaciones difusionales. Previamente, el catalizador se secó con un flujo de 100 mL/min de N₂ de ultra alta pureza, a 393 K durante 1 h, enseguida se activó con una mezcla de H₂/H₂S (15/85 v/v) a 673 K por 4 h a presión atmosférica. La composición de la carga líquida fue de 3,7% en peso de guayacol, 2% en peso de dodecano como estándar interno para cromatografía y xileno como solvente. El reactor se selló inmediatamente después de la adición del catalizador activado a la mezcla de reacción. Luego se evacuó el aire por ciclos de presurización y despresurización con N₂. La mezcla fue calentada a 4°C/min hasta 250°C bajo presión atmosférica con N₂ y agitación constante. Cuando se alcanzó la temperatura de trabajo, la presión se incrementó a 5,5 MPa con H₂. En ese instante se tomó la primera muestra líquida que correspondió al tiempo cero y se inició el seguimiento de la reacción. A continuación, se tomaron muestras líquidas cada 10 min durante la primera hora de reacción, cada 20 min la segunda hora, y cada 30 min la tercera y cuarta hora de reacción. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con una columna HP-1 (100 m x 0,25 mm x 0,5 μm) y un detector FID. Los resultados obtenidos por el análisis cromatográfico se utilizaron para calcular los balances de carbono. De los balances se obtuvieron porcentajes de pérdida de masa entre 0 y 8%.

1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Generalmente, la cinética de la reacción de HDO se supone como de pseudo primer orden con respecto al reactivo [22, 29, 30], en este caso el guayacol. La actividad del catalizador se expresa mediante la constante de velocidad inicial de reacción. Esta constante fue determinada por regresión lineal de la Ecuación 3 (forma linealizada de la ecuación de pseudo primer orden) propuesta por Gevert *et al.* [22], utilizando los datos de la primera hora de la reacción (Anexo A y Anexo B).

$$-\ln \frac{C_i}{C_0} = kWf\left(\frac{t}{V}\right) \quad ; \quad f\left(\frac{t}{V}\right) = \sum_{i=0}^n \frac{t_i - t_{i-1}}{V_{i-1}} \quad (3)$$

donde C_i y C_0 son las concentraciones de guayacol en la muestra tomada en cualquier tiempo i y en la muestra tomada al tiempo cero, respectivamente; k es la constante de velocidad ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$); W es el peso del catalizador (g); t_i es el tiempo transcurrido hasta el momento de la toma de la muestra i (min); V_{i-1} es el volumen de la solución de reacción que queda después de tomar la muestra $(i-1)$ (cm^3) y n es el número total de muestras.

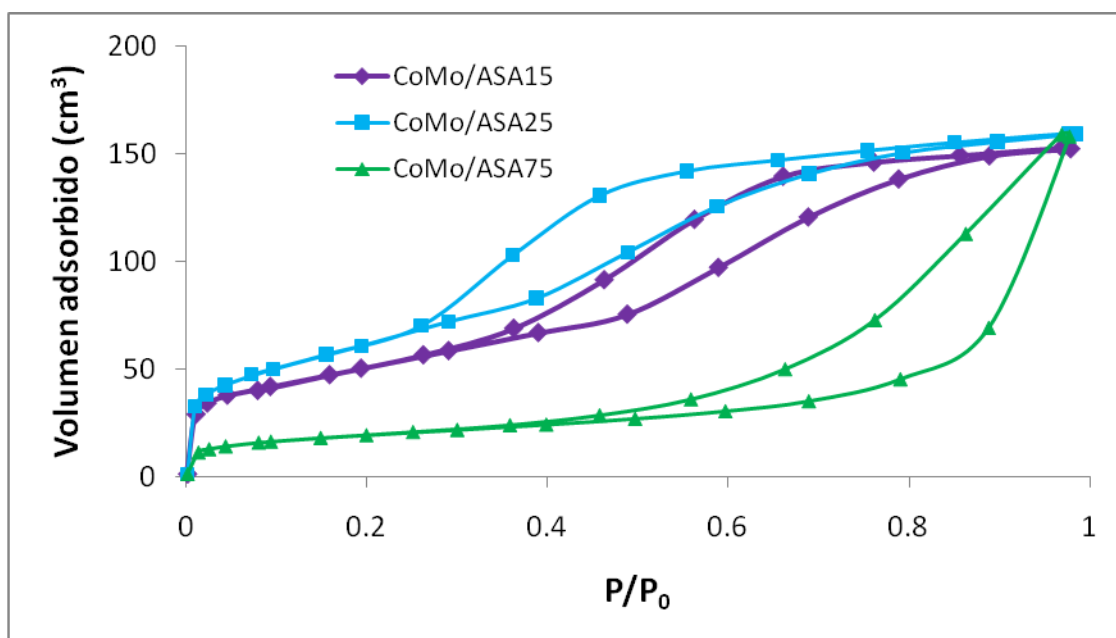
La selectividad hacia fenol (S_{fen}) se reporta como la relación de los moles de fenol y los moles de catecol producidos a isoconversión.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN Si/(Si+Al) SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y EL DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES

En la Figura 2 se muestran las isothermas de adsorción y desorción de N₂ y en la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales de los soportes y los catalizadores.

Figura 2. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de los catalizadores CoMo/ASAxx.



Fuente: Autores

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores

CATALIZADOR	A_{BET} (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DP (Å)
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

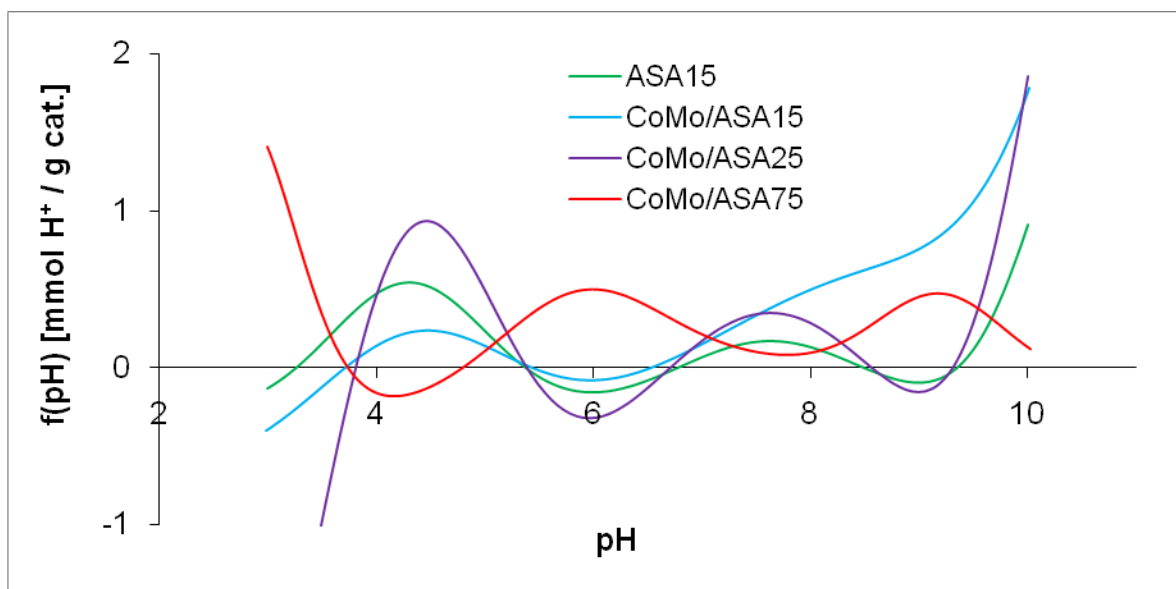
A_{BET} : Área superficial específica; VP: Volumen de poro; DP: Diámetro de poro promedio
Fuente: Autores

Se observa que las isotermas son de tipo IV con histéresis tipo A, lo que indica que son materiales mesoporosos con poros cilíndricos abiertos en los dos extremos, aunque se espera que también exista una pequeña proporción de microporos debido a la síntesis del soporte por el método sol-gel [27, 34]. Sobre estos microporos y los mesoporos más pequeños se depositan parte de los metales durante la impregnación [5, 26, 27], provocando la reducción del área BET y un pequeño aumento en el diámetro de poro promedio. Por otra parte, se observa un aumento del área superficial cuando la cantidad de Si y Al tiende a igualarse en el ASA, lo cual ya había sido reportado [27]. También puede notarse que el catalizador CoMo/ASA75 posee el área superficial menor y su diámetro de poro es más grande que el de los otros materiales.

Con respecto a las propiedades ácidas de los soportes, se hace un análisis teniendo en cuenta la variación de la relación Si/(Si+Al), ya que en los aluminosilicatos amorfos existe una fase mixta Si-Al que no se forma homogéneamente para todas las relaciones Si/(Si+Al) [17], generando cambios en la superficie del material. En ese sentido, podrían encontrarse sitios ácidos gracias a la sílice, como el silanol y el siloxano [4], y a la fase alúmina, como los tipo III, IIA, IIB, IA y IB [4, 25]. Para verificar la presencia de estos sitios se construyeron curvas PAD, las cuales se muestran en la Figura 3. Para el CoMo/ASA75 aparecen tres picos en rangos de pH más bajos que para los otros catalizadores,

por lo que puede inferirse que es el más ácido. Mientras que para el ASA15, el CoMo/ASA15 y el CoMo/ASA25 se observan tres picos que coinciden para los tres materiales (Anexo C).

Figura 3. Curvas PAD de los catalizadores CoMo/ASAxx sin activar y el soporte ASA15



Fuente: Autores

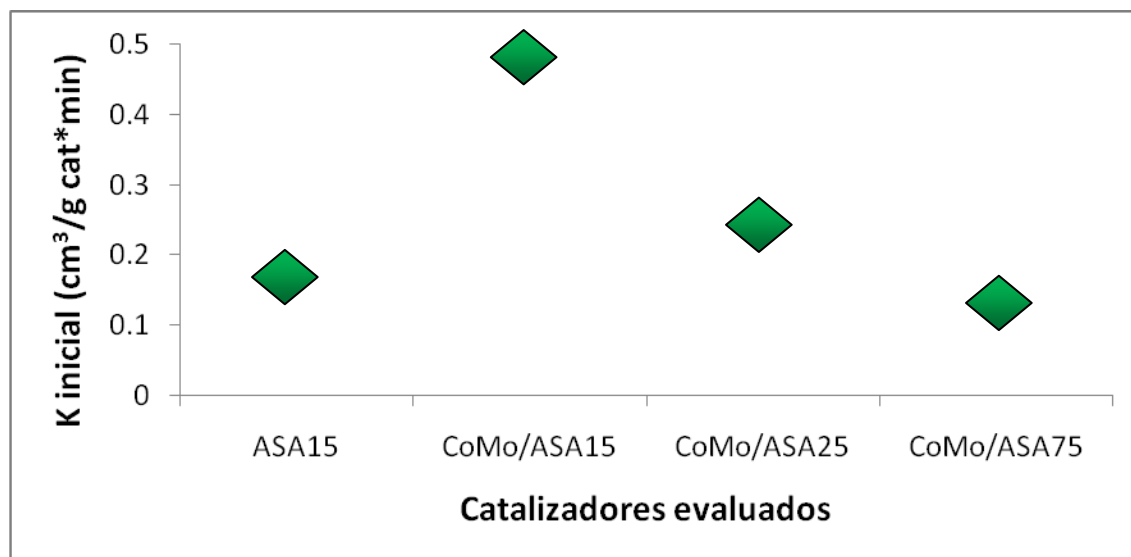
En el CoMo/ASA75 se observa un pico en pH de 2,8 que, de acuerdo con los rangos reportados en la literatura [14, 15], se debe a la presencia de los sitios tipo III que corresponden a los sitios más ácidos de la alúmina. En este caso, es posible que exista una superposición con la curva que corresponde al proceso de disolución de la alúmina a un pH por debajo de 4 [45]. Luego aparece un pico en pH de 5,9 por la presencia de sitios tipo silanol de la superficie de la sílice [24], y reportado en otros estudios [4, 16, 40]. Un tercer pico sobre pH de 9,1 aparece gracias a la presencia de sitios tipo IA de la alúmina [14, 15] y sitios tipo siloxano de la sílice [24]. Esta superposición de picos ya había sido reportada por otros

autores [4]. Con referencia a los otros materiales (ASA15, CoMo/ASA15 y CoMo/ASA25), el primer pico en pH de 4,3 y el último en pH > 10 revelan la presencia de sitios tipo IIA y IB de la alúmina, respectivamente [14, 15]. Estos picos aparecen debido a que el óxido mixto es diluido gradualmente por una fase segregada de alúmina cuando el contenido de Si está por debajo del 50% [40]. El pico intermedio que se observa alrededor de un pH de 8 podría representar los sitios tipo siloxano presentes en estos materiales. No obstante, este pico también fue atribuido a la aparición de nuevos centros OH en la superficie de la alúmina [4] y que no fueron clasificados por Knozinger *et al.* [25]. Estos centros aparecen gracias a que el material es sintetizado por el método sol-gel [4]. En general, los catalizadores con la mayor y la menor acidez son el CoMo/ASA75 y el CoMo/ASA15 respectivamente, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por otros autores [27, 32, 40] quienes encontraron que la cantidad y fuerza de los sitios ácidos Brønsted incrementa con el aumento en el contenido de sílice. Pérez *et al.* [40] encontraron, a través de la adsorción de piridina, que este incremento en la acidez Brønsted se da por la presencia de más sitios tipo silanol, los cuales están relacionados con la aparición de la fase mixta Si-Al, que alcanza su punto máximo para una relación molar Si/(Si+Al) de 0,75 [27] y causa la disminución de los sitios Lewis característicos de esta alúmina [32, 40]. Adicionalmente, encontraron que sin importar la cantidad de Si, siempre hay mayor cantidad de sitios ácidos fuertes e intermedios de tipo Lewis.

Los resultados de la actividad de los catalizadores y soportes se muestran en la Figura 4. Al comparar la actividad del ASA15 con la del catalizador CoMo/ASA15 se observa el efecto de las fases activas. Con los catalizadores CoMo/ASAxx se observa una clara tendencia a la disminución de la actividad con el aumento en el contenido de Si. Para analizar este comportamiento se debe tener en cuenta que el guayacol puede reaccionar por las rutas DME y DMO. La ruta DME se favorece tanto por los sitios ácidos fuertes de tipo Lewis del soporte como por los centros ácidos Brønsted de la fase activa [8, 9, 20, 42] y la ruta DMO se favorece por los

sitios ácidos débiles del soporte [9, 42] y los sitios coordinativamente insaturados (CUS) asociados a la fase sulfurada de Mo [8, 20] y los asociados a la fase sulfurada de CoMo [8].

Figura 4. Actividad de catalizadores CoMo/ASAxx en la HDO del guayacol.



Fuente: Autores

La tendencia que se observa en los CoMo/ASAxx podría relacionarse, en parte, a la reducción en la cantidad de los sitios ácidos Lewis del soporte con el aumento del Si. No obstante, la fase activa también juega un papel importante en la actividad catalítica, ya que cuando los aluminosilicatos son usados como soporte para catalizadores CoMo, los grupos OH disponibles para enlazar estos metales dependen de la relación Si/(Si+Al), causando cambios en la coordinación o en la dispersión del molibdeno. Pérez *et al.* [40] hallaron, a través del análisis del espectro Raman de catalizadores CoMo/ASAs, que la cantidad de una especie monomérica de Mo (que mejora la dispersión de la fase activa en el soporte) disminuye con el aumento del Si en los ASAs; y Leyva *et al.* [32] encontraron, a través del análisis por FT-IR de CO adsorbido sobre catalizadores NiMo/ASAs,

que la dispersión de la fase activa NiMo en los ASAs disminuye con el aumento de Si. A su vez, una baja dispersión de la fase activa genera una baja actividad hacia la conversión de guayacol, por lo tanto la disminución en la actividad se debe a la disminución en la dispersión de la fase activa en los catalizadores. Con respecto a la actividad del ASA15 y del CoMo/ASA15 puede afirmarse que la presencia de fase activa mejora la actividad catalítica.

No obstante, también es importante analizar la selectividad de los catalizadores hacia la formación de productos desoxigenados. De acuerdo a la Figura 1, de la desmetilación del guayacol (DME) se forma catecol y de la deshidroxilación del catecol (DOH) se puede formar fenol, el cual es un compuesto parcialmente desoxigenado. Sin embargo, el fenol también puede formarse de la desmetoxilación del guayacol (DMO). Además, se observó la presencia de productos metil-sustituidos como el 1,2-dietoxibenceno y el cresol, y su formación se atribuye a la presencia de sitios ácidos Lewis [40]. En la Tabla 2 se presentan las selectividades de los catalizadores hacia la formación de fenol a una conversión del guayacol de 32%. Con los catalizadores CoMo/ASAxx no se observa una tendencia, incluso puede notarse una similitud en la selectividad, mientras que para el soporte ASA15 se observa que no hubo formación de fenol. Para explicar este comportamiento no sólo debe tenerse en cuenta los sitios que favorecen la ruta DME y la ruta DMO, sino también los que favorecen la ruta DOH, y estos son los sitios coordinativamente insaturados (CUS) asociados con la fase sulfurada de Mo [8, 20, 41]. De esta manera, la presencia de fase activa en el CoMo/ASA15 favorece la aparición de fenol a diferencia del soporte ASA15. Por otra parte, la similitud en los resultados con los CoMo/ASAxx evidencian que la relación $Si/(Si+Al)$ no afectan la selectividad. En ese sentido, puede afirmarse que la modificación de la relación $Si/(Si+Al)$ del soporte puede modificar la actividad del catalizador sin afectar la selectividad.

Tabla 2. Selectividad hacia la formación de fenol para una conversión del 32%

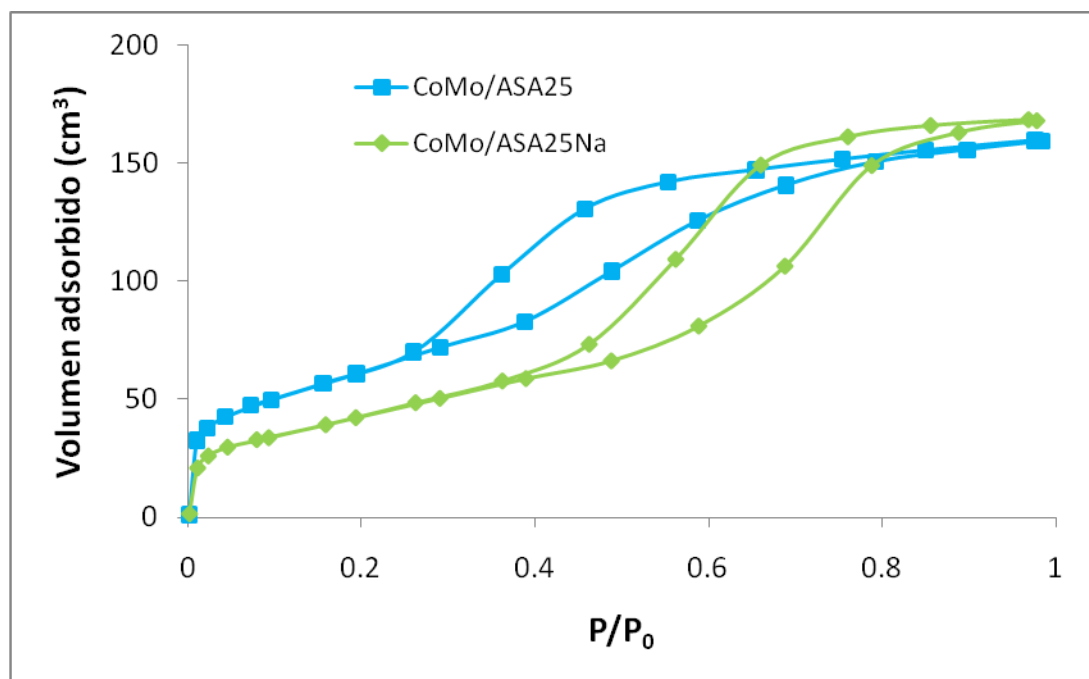
CATALIZADOR	SELECTIVIDAD (moles fenol/moles catecol)
ASA15	0
CoMo/ASA15	0,46
CoMo/ASA25	0,39
CoMo/ASA75	0,45

Fuente: Autores

2.2 INFLUENCIA DEL SODIO EN LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y EL DESEMPEÑO DE UN CATALIZADOR CON RELACIÓN Si/(Si+Al) DE 0,25.

En la Figura 5 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de N₂ y en la Tabla 3 se expresan las propiedades texturales del soporte y el catalizador modificado con sodio. Las isotermas son de tipo IV con histéresis tipo A, lo que indica que son materiales mesoporosos con poros cilíndricos abiertos en los dos extremos. Las propiedades texturales indican que el área superficial del soporte se reduce al modificarlo con sodio, y esta reducción se acentúa cuando se impregna la fase activa CoMo. Esto podría suceder porque el metal alcalino aumenta la cristalinidad de la fase alúmina segregada en el soporte ASA25; lo cual fue demostrado por Pérez *et al.* [39] quienes encontraron, a través del análisis del difractograma del catalizador CoMo/ASA25Na, unos picos representativos de la γ -Al₂O₃ (tipo de alúmina cristalina) que no aparecen en el catalizador que no fue modificado con Na, y además la alúmina cristalina tiene un área superficial menor que la amorfa.

Figura 5. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ del CoMo/ASA25 y CoMo/ASA25Na.



Fuente: Autores

Tabla 3. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores con relación Si/(Si+Al) de 0.25, sin Na y con Na.

MATERIAL	A _{BET} (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DP (Å)
ASA25	384	0,71	74
ASA25Na	158	0,68	76
CoMo/ASA25	239	0,45	82
CoMo/ASA25Na	133	0,48	78

A_{BET}: Área superficial específica; VP: Volumen de poro; DP: Diámetro de poro promedio

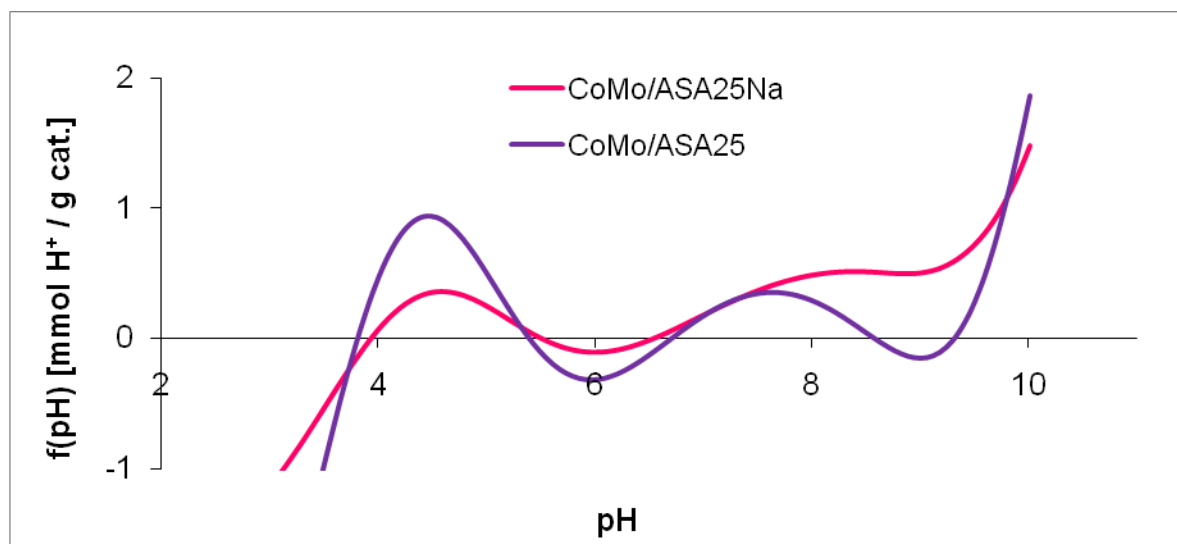
Fuente: Autores

En la técnica de absorción atómica se obtuvo un porcentaje de Na en el soporte de 2,7% y no de 3% como se esperaba. De acuerdo a Folgado [21] si el pH de la

solución de impregnación es superior al del punto isoeléctrico de la superficie del sólido, esta superficie se cargará negativamente, y para compensar dicha carga adsorberá cationes de la solución. De esta manera, cuanto más diferencia hay entre el pH de la solución y el punto isoeléctrico de la superficie, mayor es la adsorción de cationes, y cuanto menor es la diferencia entre el pH de la solución y el punto isoeléctrico de la superficie, menor es la adsorción de cationes. En conclusión, una disminución en la retención de Na del 3% al 2,7% es provocada por la poca diferencia que hay entre el pH de la solución de NaNO_3 (pH de 7) y el punto isoeléctrico del soporte (PIE de 6,4 [27]).

Para verificar el control de las propiedades ácidas de la superficie de los ASAs al modificarlo con Na, se hizo una titulación potenciométrica y se construyeron curvas PAD mostradas en la Figura 6. Para ambos materiales se pueden observar tres picos (descritos con detalle en la sección 2.1) (Anexo D). Sin embargo, para el CoMo/ASA25Na el primer pico (sitios ácidos tipo IIA) tiene menor tamaño que el correspondiente al CoMo/ASA25, lo que demuestra una menor cantidad de sitios ácidos cuando se adiciona Na. Los picos del CoMo/ASA25Na están ubicados en valores de pH mayores, lo que demuestra una menor fuerza ácida con respecto al CoMo/ASA25. En general, la adición de Na genera la disminución en la cantidad y fuerza de los sitios ácidos del soporte, como lo reportan también Pérez *et al.* [39] en el análisis del espectro IR de piridina adsorbida.

Figura 6. Curvas PAD para el catalizador sin Na y con Na.

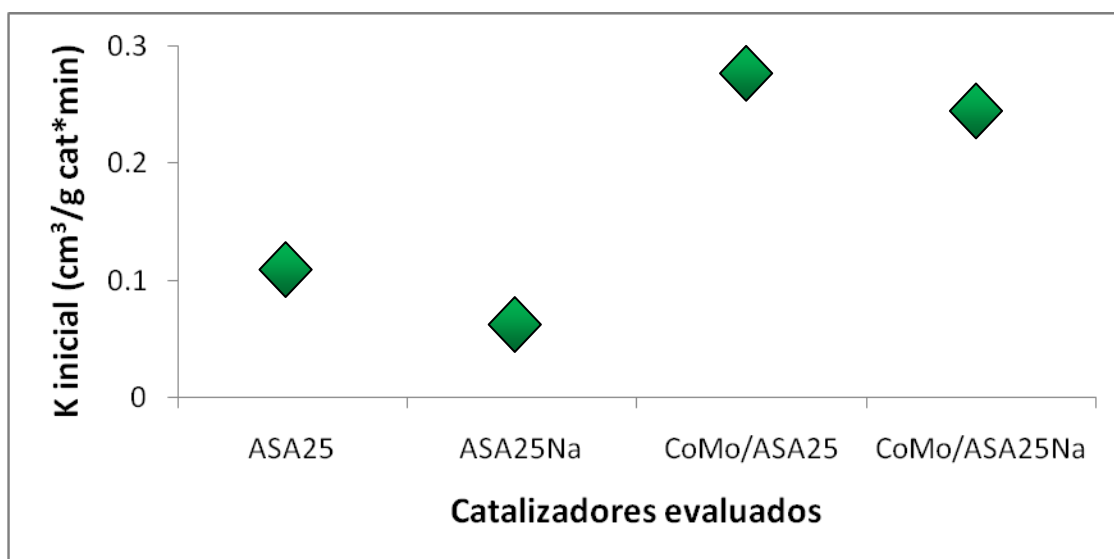


Fuente: Autores

En la Figura 7 se muestran los resultados de la actividad de los catalizadores en la HDO del guayacol y en la Tabla 4 los valores de la selectividad hacia la formación de fenol. Se puede observar que cuando se modifica el ASA25 con Na, la actividad disminuye ligeramente y la selectividad sigue siendo nula. La actividad del catalizador (CoMo/ASA25) sufre una pequeña disminución con la adición de Na, mientras que se observa un aumento en la selectividad. La disminución en la actividad del ASA25Na con respecto al ASA25, está relacionada directamente con la reducción en la cantidad de los sitios ácidos del soporte, como se observa en las curvas PAD (Figura 6), ya que el bloqueo de los sitios ácidos fuertes del soporte desfavorece la ruta DME. La disminución en la actividad del catalizador (CoMo/ASA25) con la adición de Na podría deberse al bloqueo de los sitios ácidos fuertes, lo cual desfavorece la ruta DME. Por otra parte, los soportes presentan selectividad nula debido a la ausencia de sitios relacionados directamente con las fases activas, mientras que para el catalizador (CoMo/ASA25) el aumento en la selectividad con la adición de Na se da gracias a que el bloqueo de los sitios ácidos del soporte no favorecen la ruta DME, lo que podría obligar al guayacol a

reaccionar en la fase metálica. Por lo tanto, puede afirmarse que la modificación de la acidez del soporte ASA con la adición de Na mejora la selectividad del catalizador sin afectar significativamente la actividad.

Figura 7. Actividad de soportes y catalizadores sin Na y con Na en la HDO del guayacol.



Fuente: Autores

Tabla 4. Selectividad hacia la formación de fenol para una conversión del 32%

MATERIAL	SELECTIVIDAD (mol fenol/mol catecol)
ASA25	0
ASA25Na	0
CoMo/ASA25	0,34
CoMo/ASA25Na	1,28

Fuente: Autores

3. CONCLUSIONES

La variación de la relación $Si/(Si+Al)$ afecta la cantidad de sitios ácidos Lewis del soporte y la dispersión de la fase activa, provocando una variación en la actividad, mientras la selectividad hacia la formación de fenol no sufre cambios.

La adición de un 3% de Na sobre un catalizador CoMo/ASA con relación $Si/(Si+Al)$ de 0,25 disminuye los sitios ácidos fuertes del soporte, obteniéndose un catalizador más selectivo hacia la formación de fenol, mientras la actividad solo disminuye en un 8%.

REFERENCIAS

1. ADACHI, M., CONTESCU, C. y SCHWARZ, J.A., *The use of proton affinity distributions for the characterization of active sites of alumina-supported co-mo catalysts*. Journal of Catalysis, 1996. 158, p. 411-419.
2. BAKER, E.G., ELLIOTT, D.C., BRIDGWATER, A.V. y KUESTER, J.L., en *Research in thermochemical biomass conversion*. 1988, Elsevier: Londres. p. 883.
3. BAKER, E.G., ELLIOTT, D.C., SOLTES, J. y MILNE, T.A., *Catalytic hydrotreating of biomass derived oils*, in *Pyrolysis oils from biomass e producing, analyzing and upgrading*. 1988. p. 228-240.
4. BANDOSZ, T.J., LIN, C. y RITTER, J.A., *Porosity and surface acidity of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogels*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. 198, p. 347-353.
5. BARRIO, V.L., ARIAS, P.L., CAMBRA, J.F., GUEMEZ, M.B., PAWELEC, B. y FIERRO, J.L.G., *Hydrodesulfurization and hydrogenation of model compounds on silica-alumina supported bimetallic systems*. Fuel, 2003. 82, p. 501-509.
6. BRIDGWATER, A.V., *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Bioenergy, 2012. 38, p. 68-94.
7. BRIDGWATER, A.V. y GRASSI, G., *Biomass pyrolysis liquids: upgrading and utilisation*. 1991: Kluwer Academic Pub.

8. BUI, V.N., 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, p. 239-245.
9. BUI, V.N., LAURENTI, D., DELICHÈRE, P. y GREANTET, C., *Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 101, p. 246-255.
10. 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, p. 288-298.
11. CENTENO, A., LAURENT, E., MARIANO, N., MAGGI, R. y DELMON, B., *Hidrotratamiento catalítico de aceites de pirólisis de la biomasa en un reactor continuo a escala banco*. Revista ION, 2011. 14, p. 7-19.
12. CHURIN, E., GRANGE, P., DELMON, B., BRIDGWATER, A.V. y KUESTER, J.L., en *Research in thermochemical biomass conversion*. 1988, Elsevier: Phoenix. p. 896.
13. CONTESCU, C., JAGIELLO, J. y SCHWARZ, J.A., *Chemistry of surface tungsten species on tungsten trioxide/alumina composite oxides under aqueous conditions*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. 97, p. 10152-10157.
14. CONTESCU, C., JAGIELLO, J. y SCHWARZ, J.A., *Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface*. Langmuir, 1993. 9, p. 1754-1765.

15. CONTESCU, C., CONTESCU, A. y SCHWARZ, J.A., *Thermodynamics of proton binding at the alumina/aqueous solution interface. a phenomenological approach.* The Journal of Physical Chemistry, 1994. 98, p. 4327-4335.
16. CONTESCU, C., POPA, V.T., MILLER, J.B., KO, E.I. y SCHWARZ, J.A., *Proton affinity distributions of TiO₂-SiO₂ and ZrO₂-SiO₂ mixed oxides and their relationship to catalyst activities for 1-butene isomerization.* Journal of Catalysis, 1995. 157, p. 244-258.
17. DEFOSSÉ, C., CANESSON, P., ROUXHET, P.G. y DELMON, B., *Surface characterization of silica-aluminas by photoelectron spectroscopy.* Journal of Catalysis, 1978. 51, p. 269-277.
18. ELLIOTT, D.C., *Historical developments in hydroprocessing bio-oils.* Energy & Fuels, 2007. 21, p. 1792-1815.
19. ELLIOTT, D.C., HART, T.R., NEUENSCHWANDER, G.G., ROTNESS, L.J. y ZACHER, A.H., *Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products.* Environmental Progress & Sustainable Energy, 2009. 28, p. 441-449.
20. FERRARI, M., MAGGI, R., DELMON B. y GRANGE, P., BOSMANS, S., *CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature.* Catalysis Today, 2001. 65, p. 257-264.
21. FOLGADO, M., *Evaluación de los métodos convencionales de quimisorción para la determinación de superficie de metales soportados altamente disperso,* en tesis

Doctoral, *Departamento de química física* 1991, Universidad Complutense de Madrid. p. 244.

22. GEVERT, B.S., OTTERSTEDT, J.E. y MASSOTH, F.E., *Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols*. *Applied Catalysis*, 1987. 31, p. 119-131.
23. GUTIERREZ, A., KAILA, R.K., HGONKELA, M.L., SLOOR, R. y KRAUSE, A.O.I., *Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts*. *Catalysis Today*, 2009. 147, p. 239-246.
24. ILLER, R.K., *The colloid chemistry of silica and silicates*. 1955, Ithaca, N.Y.: Cornell University Press.
25. KNÖZINGER, H. y RATNASAMY, P., *Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites*. *Catalysis Reviews*, 1978. 17, p. 31-70.
26. LA PAROLA, V., DEGANELLO, G. y VENEZIA, A.M., *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 260, p. 237-247.
27. LA PAROLA, V., DEGANELLO, G., SCIRÈ, S. y VENEZIA, A.M., *Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003. 174, p. 482-488.
28. LAURENT, E. y DELMON, B., *Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo γ -Al $_2$ O $_3$ catalyst during hydrodeoxygenation*. *Journal of Catalysis*, 1994. 146, p. 281-291.

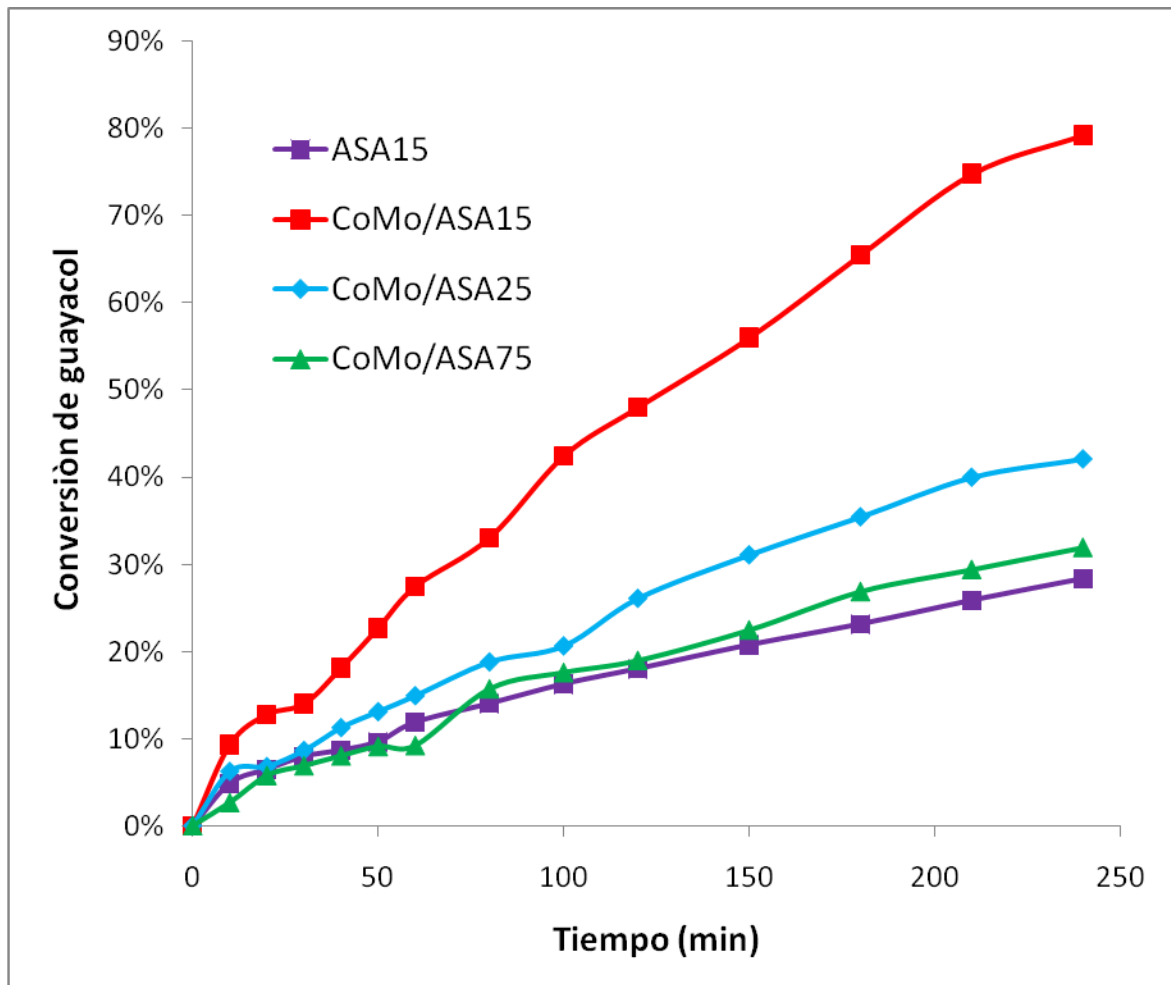
29. LAURENT, E. y DELMON, B., *Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: I. Catalytic reaction schemes.* Applied Catalysis A: General, 1994. 109, p. 77-96.
30. LAURENT, E. y DELMON, B., *Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide.* Applied Catalysis A: General, 1994. 109, p. 97-115.
31. LAURENT, E., DELMON, B. y FROMENT, G.F., *Deactivation of a sulfided $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ during the hydrodeoxygenation of bio-oils: influence of a high water pressure,* in *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1994, Elsevier. p. 459-466.
32. LEYVA, C., ANCHEYTA, J., TRAVERT, A., MAUGE, F., MARIEY, L., RAMIREZ, J. y RANA, M.S., *Activity and surface properties of $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydroprocessing of heavy oils.* Applied Catalysis A: General, 2012. 425–426, p. 1-12.
33. MAGGI, R. y DELMON, B., *Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass.* Fuel, 1994. 73, p. 671-677.
34. MILLER, J.B. y KO, E.I., *Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method.* Catalysis Today, 1997. 35, p. 269-292.
35. MOBERG, D.R., THIBODEAU, T.J., AMAR, F.G. y FREDERICK, B.G., *Mechanism of Hydrodeoxygenation of Acrolein on a Cluster Model of MoO_3 .* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114, p. 13782-13795.

36. OASMAA, A. y PEACOCKE, C., *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. 2001: Technical Research Centre of Finland.
37. OASMAA, A. y PEACOCKE, C., *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. 2010: Technical Research Centre of Finland. 71.
38. OLCESE, R., BETTAHAR, M.M., MALAMAN, B., GHANBAJA, J., TBAVIZCO, L., PETITJEAN, D. y DUFOUR, A., *Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon)*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 129, p. 528-538.
39. PÉREZ, D.J., *Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. 421-422, p. 48-57.
40. PÉREZ, D.J., GAIGNEAUX, E.M., GIRALDO, S.A. y CENTENO, A., *Interpretation of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011. 335, p. 112-120.
41. ROMERO, Y., RICHARD, F. y BRUNET, S., *Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 98, p. 213-223.

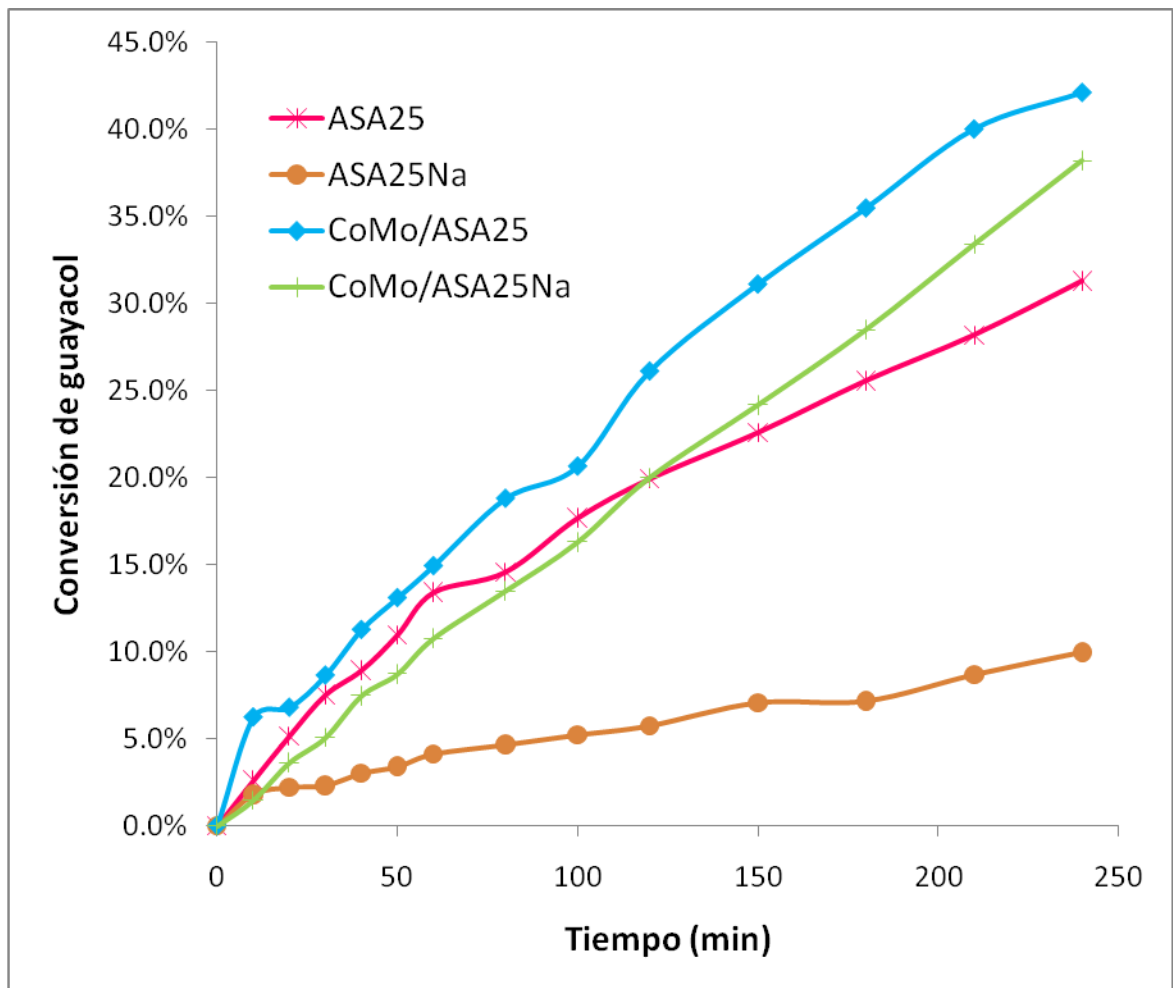
42. SEPÚLVEDA, C., ESCALONA, N., GARCÍA, R., LAURENT, D. y VRINAT, M., *Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS₂ supported catalysts*. *Catalysis Today*, 2012. 195, p. 101-105.
43. SEPÚLVEDA, C., LEVA, K., GARCÍA, L.R., RADOVIC, L.R., GHAMPSON, I.T., DESISTO, W.J., GARCÍA, J.L. y ESCALONA, N., *Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons*. *Catalysis Today*, 2011. 172, p. 232-239.
44. VENDERBOSCH, R.H., ARDIYANTI, A.R., WILDSCHUT, J., OASMAA, A. y HEERES, H.J., *Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010. 85, p. 674-686.
45. WEHRLI, B., WIELAND, E. y FURRER, G., *Chemical mechanisms in the dissolution kinetics of minerals; the aspect of active sites*. *Aquatic Sciences*, 1990. 52, p. 3-31.
46. WHIFFEN, V.M.L. y SMITH, K.J., *Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol over Unsupported MoP, MoS₂, and MoO_x Catalysts*. *Energy & Fuels*, 2010. 24, p. 4728-4737.
47. WILDSCHUT, J., ARENTZ, J., RASRENDRA, C.B., VENDERBOSCH, R.H. y HEERES, H.J., *Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil: Model studies on reaction pathways for the carbohydrate fraction*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009. 28, p. 450-460.

48. WILDSCHUT, J., MAHFUD, F.H., VENDERBOSCH, R.H. y HEERES, H.J., *Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. 48, p. 10324-10334.
49. WILDSCHUT, J., MELIÁN I. y HEERES, H.J., *Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 99, p. 298-306.
50. YAKOVLEV, V.A., KHROMOVA, S.A., SHERSTYUK, O.V., DUNDICH, V.O., ERMAKOV, D.Y., NOVOPASHINA, V.M., LEBEDEV, M.Y., BULAVCHENKO, O. y PARMON, V.M., *Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel*. Catalysis Today, 2009. 144, p. 362-366.
51. ZHAO, H.Y., LI, D., BUI, P. y OYAMA, S.T., *Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2011. 391, p. 305-310.

Anexo A. Conversión de guayacol para los CoMo/ASAxx y el soporte ASA15



Anexo B. Conversión de guayacol para los de soportes y catalizadores sin Na y con Na



Anexo C. Picos encontrados en las curvas PAD de los catalizadores CoMo/ASAxx sin activar y el soporte ASA15

Rango pH	ASA15	CM15	CM25	CM75
2 - 3	-	-	-	2.8
3 - 5	4.3	4.3	4.3	-
5 - 7	-	-	-	5.9
7 - 8	7.9	8.3	7.9	-
8 - 10	-	-	-	9.1
10 - 11	10.7	10.9	10.3	-

Anexo D. Picos encontrados en las curvas PAD de los soportes y catalizadores sin Na y con Na.

Rango pH	CM25	CM25Na
2 - 3	-	-
3 - 5	4.3	4.3
5 - 7	-	-
7 - 8	7.9	8.2
8 - 10	-	-
10 - 11	10.3	11.0