



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias de la Energía

Transformación de compuestos derivados de
biomasa lignocelulósica para la producción
de biocombustibles utilizando catalizadores
heterogéneos

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta

Mariana Carolina Guerrero Rivera

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Secretario

Dr. José Santos Cruz
Vocal

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Suplente

Dr. Víctor Pérez Moreno
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Fecha de aprobación por el Consejo Universitario (octubre, 2020)
México

Agradecimientos

Después de un par de años de felicidad y lágrimas, este increíble viaje lleno de aprendizajes ha llegado a su fin. Cada una de las hojas que forman parte de esta investigación está llena de recuerdos que al final puedo decir que cada uno de ellos vale la pena. Me siento completamente agradecida por el tiempo en la Universidad Autónoma de Querétaro, ya que me hizo crecer como estudiante, profesionista y persona.

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, el Dr. Rufino Nava Mendoza, por sus continuos consejos, orientación y apoyo a lo largo de mi proyecto de investigación. Por otra parte, me gustaría agradecer a todos mis profesores de la Facultad de Química y Facultad de Ingeniería por contribuir en mi formación a lo largo de estos años. A mis sinodales, Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo, Dr. José Santos Cruz, Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández y Dr. Víctor Pérez Moreno por el tiempo invertido en la revisión de mi tesis, así como sus acertados comentarios y recomendaciones.

Doy gracias y dedico este trabajo a mi familia y amigos que estuvieron a mi lado en cada momento. Mis papás: María Patricia Rivera Hernández y Rodolfo Guerrero Vázquez por ser los pilares de mi vida, mi fuente de inspiración y por siempre forjar mis alas para volar y alcanzar mis sueños; Mis amigos: que vivieron todo este proceso conmigo y estuvieron siempre en los buenos y malos momentos, pero sobre todo a Sandra García Pérez por llenar mi mente de retos y ser mi modelo a seguir y Patricia Aguilar Valenzuela por nunca dejarme caer e iluminar mi vida.

Agradezco al CONACYT y al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) por la beca otorgada para llevar a cabo mis estudios de maestría y mi tesis de investigación, así como a todas aquellas personas que directa e indirectamente contribuyeron para que sueño fuera posible.

Índice general

Agradecimientos	i
Índice general	ii
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	v
Resumen	vii
Abstract	viii
1. Introducción	1
1.1 Justificación	2
1.2 Descripción del problema	2
2. Antecedentes	4
2.1 Biomasa	4
2.2 Composición de la biomasa	5
2.3 Bio-aceites	6
2.4 Compuestos modelo	8
2.5 Bio-aceites y compuestos modelo	8
2.6 Proceso sol-gel	11
2.6.1 Hidrólisis y Condensación	12
2.6.2 Gelificación	14
2.6.3 Maduración	14
2.6.4 Secado	14
2.7 Materiales mesoporosos	15
2.8 Catalizadores	18
2.8.1 Componentes de un catalizador	19
2.8.2 Propiedades de un catalizador	21
2.9 Efecto del fósforo	22
2.10 Mejoramiento de bio-aceites e hidrogenación (HDO)	22
3. Hipótesis	28
4. Objetivos	29
4.1 Objetivo general	29
4.2 Objetivos específicos	29
5. Metodología	30
5.1 Materiales y métodos	30

5.1.1 Síntesis de los soportes	30
5.1.2 Síntesis de los catalizadores.....	34
5.1.3 Caracterización de los materiales	36
5.1.4 Evaluación de las propiedades catalíticas.....	39
6. Resultados y discusión	40
6.1 Caracterización de los materiales.....	40
6.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	40
6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	41
6.1.3 Difracción de Rayos-X (XRD)	42
6.1.4 Espectroscopía Micro-Raman.....	43
6.1.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango UV-vis.....	48
6.1.6 Fluorescencia de rayos X.....	51
6.2 Evaluación de las propiedades catalíticas (HDO).....	54
7. Conclusiones	56
8. Referencias	60

Índice de figuras

Figura 1. Ciclos de CO ₂ para combustibles derivados del petróleo y la biomasa.....	5
Figura 2. Composición de lignocelulosa.....	6
Figura 3. Reacción de hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS).....	12
Figura 4. Reacción de condensación de agua por la reacción entre dos grupos silanoles	13
Figura 5. Reacción de condensación de alcohol por la reacción de un grupo silanol y un grupo alcoxilo del TEOS.....	13
Figura 6. Propiedades de los materiales mesoporosos.....	17
Figura 7. Esquema del proceso.....	27
Figura 8. Esquema del procedimiento de síntesis de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15.....	32
Figura 9. Esquema del procedimiento de modificación por impregnación de la EMS-15 con fósforo	33
Figura 10. Algunas reacciones entre la sílice y el ácido fosfórico.....	34
Figura 11. Esquema del procedimiento de impregnación de metales de Co, Mo y W.....	37
Figura 12. Reacciones de la sulfuración de los metales activos.....	38
Figura 13. Imagen de SEM de la esponja de sílice mesoporosa ESM-15.....	41
Figura 14. Imagen de HRTEM de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15.....	42
Figura 15. Patrones de DRX de los catalizadores CoMoW/(x)P-EMS-15.....	44
Figura 16. Espectros Micro Raman para los catalizadores en estado de óxido.....	45
Figura 17. Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis.....	50
Figura 18. Espectros de Fluorescencia de Rayos-X (FRX).....	53
Figura 19. Esquema de reacción para HDO de m-cresol.....	54
Figura 20. Conversión y distribución de productos obtenidos por HDO a partir de m-Cresol.....	55

Índice de tablas

Tabla 1. Compuestos modelos típicos.....	9
Tabla 2. Propiedades de bio-aceites y bio-aceites mejorados.....	24
Tabla 3. Ejemplo de condiciones especificadas para zonas de desoxigenación parcial y total.....	26
Tabla 4. Patrones de DRX de los catalizadores CoMoW/(x)P-EMS-15.....	45
Tabla 5. Espectros Micro Raman para los catalizadores en estado de óxido.....	47
Tabla 6. Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis.....	51
Tabla 7. Composición elemental de los catalizadores en estado de óxido obtenidos por FR.....	53

Resumen

Los catalizadores de hidrodesoxigenación (HDO), basados en sulfuros de metales de transición (Co-Mo-W) y soportados en esponja de sílice mesoporosa (EMS-15), han sido sintetizados y caracterizados por diferentes métodos (SEM, TEM, XRD, espectroscopía Micro Raman, DRS-UV-vis, fluorescencia de Rayos-X y actividad catalítica). En esta investigación se ha demostrado que el uso de la esponja mesoporosa de sílice como soporte para materiales catalíticos mostró ventajas en la preparación de catalizadores trimetálicos basados en metales de transición sulfurados. Esta mejora se atribuye a la presencia de las estructuras mesoporosas del material y sus dimensiones de poro, que tienen un efecto positivo en la difusión de los precursores de las fases activas sobre el soporte. Respecto a la actividad catalítica, todos los catalizadores presentaron una alta actividad catalítica en el proceso de HDO de m-Cresol y la presencia de fósforo en los catalizadores generó sitios catalíticos con mayor eficiencia catalítica, esto se puede atribuir al proceso de síntesis de los materiales.

Palabras Clave: ENERGÍA, CATÁLISIS, HDO, ESPONJA MESOPOROSA DE SÍLICE, EMS-15, CoMoW

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declare y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

Abstract

Hydrodeoxygenation (HDO) catalysts, based on transition metal sulfides (Co-Mo-W) and supported on mesoporous silica sponge (EMS-15), have been synthesized and characterized by different methods (SEM, TEM, XRD, Micro Raman spectroscopy, DRS-UV-vis, X-ray fluorescence and catalytic activity). In this research, it has been demonstrated that the use of sponge mesoporous silica as a support for catalytic materials showed advantages in the preparation of trimetallic catalysts based on sulfurized transition metals. This improvement is attributed to the presence of the mesoporous structures of the material and its pore dimensions, which have a positive effect on the diffusion of the precursors of the active phases on the support. Regarding the catalytic activity, all the catalysts presented a high catalytic activity in the HDO process of m-Cresol and the presence of phosphorus in the catalysts generated catalytic sites with greater catalytic efficiency, this can be attributed to the synthesis process of the materials.

Keywords: ENERGY, CATALYSTS, HDO, MESOPOROUS SILICA SPONGE, EMS-15, CoMoW.

1. Introducción

La energía es esencial para que una sociedad funcione. Sin embargo, las preocupaciones económicas, políticas y ambientales emergentes ejercen una gran presión sobre las fuentes de energía existentes. Se espera que el consumo mundial de energía se duplique antes de 2050 (Lange, J.P. 2007). Teniendo en cuenta el agotamiento de los combustibles fósiles y la creciente demanda de energía, es imperativo desarrollar fuentes alternativas. Por otro lado, el CO₂, uno de los principales contribuyentes al cambio climático, se produce principalmente por la quema y la oxidación térmica de los combustibles fósiles (Gil, A., *et al.* 2010).

En consecuencia, el desarrollo de suministros de energía confiables y más limpios es de especial importancia. Para la era posterior a los combustibles fósiles, los sustitutos deberían poder satisfacer la demanda de energía de la sociedad y especialmente, acelerar la transición hacia una economía baja en carbono. Por lo tanto, la investigación de la biomasa y sus derivados ha despertado gran atención e intereses. La biomasa es una fuente de energía renovable que se puede utilizar para la producción de biocombustibles y diversos productos químicos, ya que tiene el potencial de diversificar los recursos energéticos y mitigar los impactos ambientales.

Por ello, esta investigación estudió el diseño de un proceso eficiente para convertir una molécula modelo de biomasa lignocelulósica en biocombustibles. Para obtener los resultados esperados se busca innovar el proceso de hidroximetilación (HDO) por medio de la preparación y caracterización de un catalizador trimetálico con una esponja mesoporosa de sílice como soporte (CoMoW/(P)EMS-15) modificada con fósforo (P), así como la evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción de HDO de la biomasa.

1.1 Justificación

Uno de los problemas desafiantes que enfrenta el mundo moderno es la escasez de combustibles fósiles, resultado del creciente uso del combustible para el transporte. Por lo tanto, es necesario desarrollar una fuente de combustible alternativa que pueda reemplazar los combustibles fósiles no renovables. El uso de combustibles derivados de biomasa en lugar de combustibles convencionales es un campo de interés emergente, y se están realizando estudios para encontrar una solución para evitar una futura crisis energética.

En el caso de esta investigación, se busca explorar nuevas posibilidades de conversión, utilizando una molécula modelo que posteriormente nos facilite convertir los residuos lignocelulósicos y convertirlos en una fuente de oportunidad para la producción de biocombustibles. Por otra parte, una de las técnicas más interesantes y prometedoras en este campo es la hidrodésoxigenación, que convierte la biomasa en combustibles y productos secundarios de gran utilidad en la industria química.

Finalmente, se plantea una ruta catalítica que aproveche el material lignocelulósico para producir una mayor gama de biocombustibles por medio de la formación de cadenas de átomos de carbono más largas. Para ello, se evaluarán las actividades catalíticas de los catalizadores trimetálicos del tipo (CoMoW/(P)EMS-15) modificados con fósforo (P) en el proceso de transformación (López, M.A., Nava, R., *et al.* 2016).

1.2 Descripción del problema

Actualmente nos encontramos en una transición energética que tiene como finalidad fundamental el incremento de la creación de procesos y aplicación de energías limpias renovables para diversificar la matriz energética que permita alcanzar una sustentabilidad en el sector energético y tener una menor dependencia a los combustibles fósiles. Por tal motivo, en este proyecto de tesis, se realizó la

hidrodeoxigenación de una molécula modelo (m-cresol), una molécula representativa, presente en los residuos lignocelulósicos y nuevas tecnologías enfocadas en catalizadores trimetálicos del tipo (CoMoW/(P)EMS-15) modificados con fósforo (P), para encontrar una ruta de transformación con mayor eficiencia que marque una nueva etapa en el aprovechamiento de biocombustibles (López, M.A., Nava, R., *et al.* 2016).

Dirección General de Bibliotecas UAG

2. Antecedentes

En este capítulo se presenta una revisión de la literatura relacionada con la biomasa, bio-aceites, compuestos modelo, hidrodeshidrogenación (HDO), proceso sol-gel, materiales mesoporosos y catalizadores.

2.1 Biomasa

La biomasa es una fuente de energía renovable que se puede utilizar para la producción de combustibles y diversos productos químicos. Por lo tanto, la biomasa y sus derivados tienen el potencial de diversificar los recursos energéticos y mitigar los impactos ambientales (Sharifzadeh, M. *et al.* 2015). Han recibido considerable atención en la química, la ingeniería química y la agricultura. Por definición, la biomasa es un material biológico derivado de organismos vivos o recientemente vivos. Desde el punto de vista energético, a menudo se refiere al material proveniente de plantas. El biocombustible es una fuente de energía renovable producida a partir de biomasa y convertida a través de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos (Demirbas, A. 2009).

Existen principalmente dos enfoques para comprender el desarrollo de la biomasa. La biomasa, que es abundante, tiene la capacidad de cumplir con los requisitos básicos de rendimiento como sustituto de los combustibles fósiles. Además, desde el punto de vista ecológico y sostenible, la quema de recursos fósiles libera una amplia variedad de emisiones indeseables que causan impactos ambientales negativos y requieren procesos de mitigación costosos, mientras que la biomasa tiene un contenido insignificante de azufre y nitrógeno y, por lo tanto, las emisiones de SO_x y NO_x se reducen sustancialmente. Además, se puede lograr una emisión cero neta de CO₂ con la utilización de biomasa debido a la fotosíntesis de la planta (Hirth, T. 2008 *and* Zhang, Q., *et al.* 2007).

2.2 Composición de la biomasa

Las fuentes típicas de biomasa incluyen, entre otras, lignina, partes de plantas, frutas, verduras, astillas de madera, paja, grano, pastos, maíz y cualquier material biológico que contenga celulosa o material de origen biológico (McCall, M.J. & Brandvold, T.A., 2009) A diferencia de los combustibles fósiles, la biomasa se utilizaría como fuente de energía sostenible y renovable debido a su contribución para la mitigación del dióxido de carbono de la atmósfera a través de ciclos de regeneración y combustión como se muestra en la Figura 1.

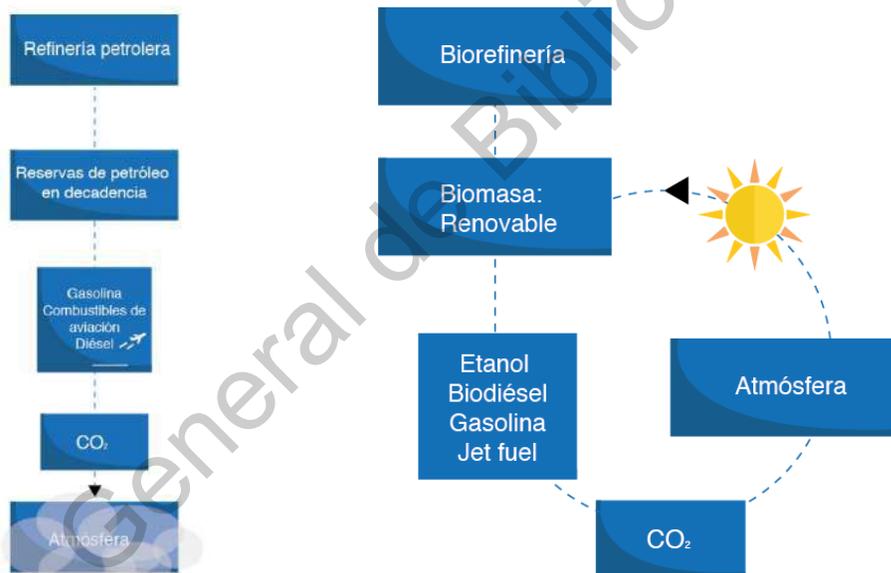


Figura 1. Ciclos de CO₂ para combustibles derivados del petróleo y la biomasa.

Las materias primas derivadas de la biomasa se pueden clasificar como materias primas almidonadas, triglicéridas y lignocelulósicas. La biomasa lignocelulósica, a partir de la cual se produce principalmente el bio-aceite, consta de tres biopolímeros principales: celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-35%) y lignina (15-20%) (Alonso,

D.M. & Bond, J.Q. 2010), que se ilustran en la Figura 2.

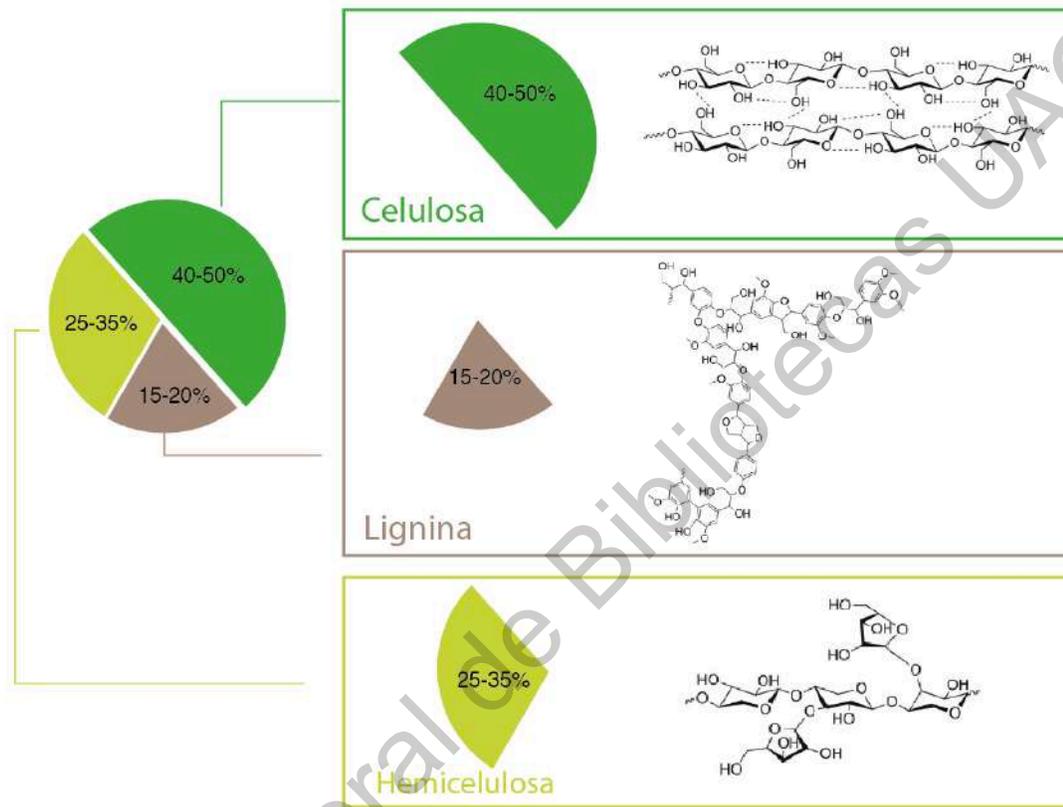


Figura 2. Composición de lignocelulosa.

2.3 Bio-aceites

La composición y las propiedades de los bio-aceites en términos de contenido de oxígeno, viscosidad y acidez son criterios cruciales para evaluar su potencial de ser transformados a diésel, gasolina y/o combustible de aviación. A diferencia de los combustibles convencionales, los bio-aceites se derivan de la despolimerización y la fragmentación de la materia prima de biomasa. La composición del biocombustible y el combustible a base de petróleo, por lo tanto, es diferente.

El contenido de oxígeno de los bio-aceites se acerca al 40% en peso. Además, el oxígeno se distribuye ampliamente en más de 300 compuestos de bio-aceites, dependiendo del tipo de materia prima de biomasa y las condiciones del proceso (temperatura, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento) (Oasmaa, A. & Czernik, S. 1999). Las diferencias entre los bio-aceites y los combustibles fósiles se derivan principalmente en su alto contenido de oxígeno, lo que tiene un efecto perjudicial en la utilización de los bio-aceites. Algunos de los compuestos de oxígeno son propensos a polimerizarse, por lo tanto, el combustible no es estable y podría tener un bajo rendimiento durante la combustión. Estos compuestos también pueden causar una rápida desactivación del catalizador durante el hidroprocesamiento (Furimsky, E. 2000). El alto contenido de oxígeno reduce la densidad de energía del bio-aceite con respecto a la del combustible convencional en un 50% y aumenta la inmiscibilidad con los combustibles fósiles (Zhang, Q., *et al.* 2007).

Por otra parte, las viscosidades de los bio-aceites también están determinadas por los recursos de biomasa y los procesos de transformación. Sin embargo, pueden reducirse aumentando el contenido de agua y disminuyendo los componentes insolubles en agua. Mientras tanto, la adición de alcoholes (metanol y etanol) tiene el mismo efecto en la reducción de las viscosidades (Sipila, K., *et al.* 1998).

Los bio-aceites contienen una cantidad significativa de ácidos carboxílicos, incluidos ácido acético y fórmico. Normalmente, el índice de acidez total (TAN) de los bio-aceites varía de 50 a 200 (Duan, P. & Savage, P.E., 2011 and Wang, J.J., *et al.* 2010). La alta acidez da como resultado una mayor corrosividad del combustible y tendrá un efecto más severo a altas temperaturas (Zhang, Q., *et al.* 2007).

Estas características indeseables de los bio-aceites (viscosidad, inestabilidad térmica, corrosividad e inmiscibilidad con combustibles convencionales) limitan su aplicación. En consecuencia, es necesario un proceso de mejora, especialmente para reducir el contenido de oxígeno, antes de que puedan procesarse.

2.4 Compuestos modelo

La identificación de las principales vías de reacción catalítica para la mejora del bio-aceite es uno de los objetivos del presente estudio. Sin embargo, los mecanismos de su actualización son complejos. En este caso, los compuestos modelo se recomiendan para comprender e identificar las reacciones involucradas (Adjaye, J.D. & Bakhshi, N.N., 1995). Además, pueden usarse para determinar las condiciones óptimas de reacción. Además, pueden proporcionar información química más precisa y permitir que se procesen análisis a largo plazo y complicados (Laurent, E. & Delmon, B., 1993).

Los bio-aceites contienen varios compuestos, He y Wang agruparon los compuestos modelos típicos que fueron ampliamente estudiados. Los compuestos modelo y catalizadores utilizados se muestran en la Tabla 1 (He, Z., & Wang, X., 2012).

Como se mencionó anteriormente, ciertos compuestos que contienen oxígeno son propensos a polimerizarse y, por lo tanto, puede ser necesario un proceso de estabilización entre 150 y 300 °C. A juzgar por las temperaturas que se utilizan, la mayoría de los estudios de HDO se centraron en este proceso de estabilización (Gervert, B.S., *et al.* 1987) (Gutierrez, A., *et al.* 2009) (Wan, H. *et al.* 2012), en el que los fenoles fueron los principales productos que contienen oxígeno. Dadas las circunstancias, el HDO de los productos bio-aceite estabilizados puede describirse generalmente en términos de fenoles (Furimsky, E., 2000) Por lo tanto, el énfasis de la revisión de la literatura del compuesto modelo HDO se da a los fenoles.

2.5 Bio-aceites y compuestos modelo

La producción de energía a partir de biomasa ha aumentado durante las últimas décadas. Los bio-aceites, que se producen a partir de la biomasa, son alternativas prometedoras debido a su potencial similitud con las fuentes de combustible

preferidas actualmente. Sobre la base de esta característica única, las modificaciones de la infraestructura de transporte actual y el motor de combustión interna pueden minimizarse para adaptarse y utilizar bio-aceites (Alonso, D.M. *et al.* 2010).

Tabla 1. Compuestos modelos típicos.

Grupo	Compuesto modelo típico	Catalizadores
Ácidos carboxílicos	Ácido propiónico	Ru/C, Ru/ZrO ₂ y Ru/Al ₂ O ₃
	Ácido acético	Pt soportados en metales de transición oxidados
	Ácido oleico	Mo ₂ N, WN y VN soportado en Al ₂ O ₃
Cetonas y aldehídos	Benzaldehídos	Pd soportados en zeolitas y carbón activado
	Aril aldehídos no funcionales	Pd(OAc) ₂
	Aldehídos funcionales	
	Aldehídos heterocíclicos	
	Alquenilo aldehído	
Propanal	MoS ₂ y NiMoS fases activas	
Alcoholes	Glicerol y 1- y 2-propanol 1,2- y 1,3-propanodiol	Pt/Al ₂ O ₃
Carbohidratos	Xilosa	Zr-P, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , WO _x /ZrO ₂ , Y-Al ₂ O ₃
Fenoles	Guayacol	CoMo y NiMo sulfurados, metales nobles
	Fenol	CoMo/Al ₂ O ₃ sulfurados, metales nobles

Se han desarrollado tecnologías para la recolección de bio-aceites en forma de combustibles y componentes de mezcla de combustibles. Sin embargo, el alto contenido de oxígeno de los bio-aceites produce propiedades negativas como el bajo valor de calentamiento, incompatibilidad con combustibles convencionales, contenido de sólidos, alta viscosidad, volatilidad incompleta e inestabilidad química (Huber, G.W. *et al.* 2006). Por lo tanto, la eliminación de oxígeno es esencial para utilizarse como alternativa a los combustibles fósiles.

Los bio-aceites se componen de numerosos compuestos que incluyen aldehídos, alcoholes, furfurales, cetonas, ácidos carboxílicos, carbohidratos y guayacoles (He, Z. & Wang, W., 2012). Las composiciones de estos compuestos dependen de las materias primas de bio-aceite. Como resultado, la comprensión de los mecanismos de desoxigenación de bio-aceite es extremadamente complicada. Una estrategia actual para estudiar bio-aceites es usar compuestos modelo. La ventaja de utilizar compuestos modelo es que pueden proporcionar información química más precisa y evitar reacciones de polimerización térmica (Laurent, E. & Delmon, B., 1993). Uno puede controlar la selectividad de ciertos productos y probar la mejora del bio-aceite hacia combustibles con las cualidades deseadas con el conocimiento de la química y los mecanismos de los compuestos modelo (He, Z. & Wang, W., 2012).

En el caso de la materia prima lignocelulósica, sus principales tres componentes como se mencionó con anterioridad son: celulosa, hemicelulosa y lignina. La lignina tiene la densidad energética más alta y, en particular, el proceso de pirólisis de la lignina puede producir aproximadamente hasta un 30wt% de compuestos fenólicos, como fenoles, cresol y guayacoles. Desafortunadamente, el bio-aceite generado a través de la descomposición térmica de la lignocelulosa contiene especies altamente oxigenadas y, por lo tanto, no se puede utilizar como combustible de transporte sin antes reducir su contenido de oxígeno mediante un proceso de mejora catalítica. En los últimos años se han dirigido esfuerzos experimentales significativos al desarrollo de catalizadores efectivos para la hidrodeseoxigenación (HDO) de compuestos fenólicos derivados de la lignina que puedan eliminar grupos

funcionales que contienen oxígeno bajo presión ambiental o alta de H₂ (Liu, X., et al. 2018).

2.6 Proceso sol-gel

El proceso Sol-Gel es una reacción química homogénea que involucra una transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red sólida donde la fase líquida es adsorbida (gel) (Ertl, G, 1998).

El gel formado consiste en una red compleja tridimensional, la cual se forma mediante uniones de hidrógeno formando un sólido semirrigido y el medio de dispersión inicial se encuentra absorbido por las partículas de los soles como una esponja con agua (Ertl, G, 1998).

El proceso Sol-Gel ha sido utilizado desde mediados de 1800, ya que permite obtener materiales de alta pureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas en comparación con otras técnicas como el método tradicional cerámico. Ya que brinda la posibilidad de controlar las reacciones de hidrólisis y de condensación por medios químicos, ya que ambos reaccionan rápidamente con el agua (Shmidt, 1998).

Estudios de este proceso mostraron que la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) bajo condiciones ácidas produce óxido de silicio, SiO₂, similar a un material de vidrio (Hench and West, 1990).

En general, la síntesis de materiales cerámicos por Sol-Gel se ha reconocido por su versatilidad, la cual variando un poco las condiciones experimentales permite un control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los sólidos obtenidos. El método Sol-Gel permitirá obtener materiales con alta área superficial (alta porosidad) (Ertl, G, 1998).

El proceso Sol-Gel involucra diferentes etapas de las cuales las más importantes

son:

- Hidrólisis
- Condensación de agua y alcohol
- Gelificación
- Maduración
- Secado

2.6.1 Hidrólisis y Condensación

Tanto la hidrólisis como la condensación son las etapas más importantes del proceso ya que en estas se determina la estructura final que presentará el material y por lo tanto sus características físicas y químicas. Estas dos reacciones no están separadas, sino que se llevan a cabo simultáneamente.

Al realizar la mezcla de los reactivos los coloides (soles) se encuentran dispersos en la solución la cual generalmente es agua y etanol. El tetraetilortosilicato precursor de la sílice reacciona con el agua dándose una reacción de hidrólisis la cual se muestra en la Figura 3.

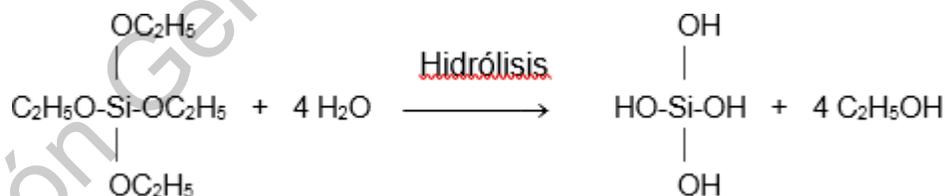


Figura 3. Reacción de hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS).

En condiciones básicas esta reacción es causada por los iones hidroxilo (OH-) que son altamente nucleofílicos y ataca directamente al átomo de silicio por su carga positiva. A condiciones ácidas el protón es atacado por medio del átomo de oxígeno

del OCH₃, esto causa un cambio en la nube electrónica de la unión Si-O hacia el oxígeno y como resultado la carga positiva del átomo de silicio incrementa. Una molécula de agua ahora puede atacar al átomo de silicio y forma un estado de transición.

En esta hidrólisis los grupos etilo son sustituidos por hidrógenos y dan como producto etanol y silanol (hidróxidos de silicio). La sílice hidratada interactúa con otras moléculas mediante una reacción de condensación formando uniones Si-O-Si de las siguientes formas:

- En la Figura 4 se muestra la reacción de la condensación de agua.
- En la Figura 5 se muestra la reacción de la condensación de alcohol.



Figura 4. Reacción de condensación de agua por la reacción entre dos grupos silanoles.

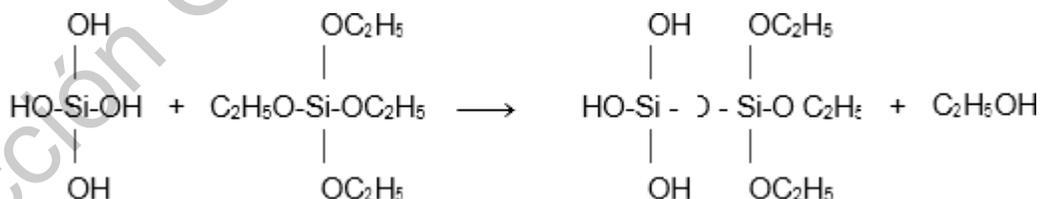


Figura 5. Reacción de condensación de alcohol por la reacción de un grupo silanol y un grupo alcoxilo del TEOS.

Estas reacciones continúan realizándose, pasando de un tamaño coloidal hasta formar una red sólida tridimensional (gel) la cual contiene en sus poros agua y etanol.

Existe una serie de factores los cuales van a afectar la estructura del gel como son la temperatura, concentración de electrolitos (ácidos y bases), la naturaleza del solvente y el tipo de alcóxido utilizado. Un factor muy importante que debemos de controlar es el pH de la solución en la que se realiza la reacción, ya que este permite controlar la velocidad de reacción a la cual se realizan tanto la hidrólisis como la condensación. La presencia de grupos H_3O^+ en la solución incrementa la velocidad de reacción de la hidrólisis, en cambio los iones OH^- incrementan la velocidad de condensación dando como resultado grandes partículas con un alto grado de uniones y ramificaciones.

2.6.2 Gelificación

Es la transformación del sol en gel. En esta etapa las partículas de sílice condensadas se unen entre sí para dar forma a una red tridimensional. Físicamente esta etapa se puede identificar ya que se produce un aumento en la viscosidad de la solución (Ertl, G, 1998).

2.6.3 Maduración

Esta etapa es un período de tiempo de reposo en el cual continúan condensándose partículas y uniéndose hasta encontrar la estabilidad estructural (Ertl, G, 1998).

2.6.4 Secado

Consiste en la eliminación del líquido que contiene el Gel, este líquido se encuentra dentro de los poros formados por la red. La evaporación del líquido genera un encogimiento en el material que le confiere fuerza a la red para soportar las grandes fuerzas capilares permitiendo el vaciado de los poros (Ertl, G, 1998).

Este procedimiento de síntesis publicado por Hench y West (1990) es el que se utiliza para obtener la sílice hexagonal mesoporosa (HMS), pero lo que cambia es la utilización de un agente director de la estructura (surfactante), el cual bajo ciertas condiciones de concentración y polaridad del medio permitirá obtener el arreglo hexagonal de los poros en la sílice (Hench, L.L. & West, J.K., 1990).

2.7 Materiales mesoporosos

Los sólidos porosos son de gran interés hoy en día por su capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas, no solamente en su superficie, sino también a través del interior de la pared de sus poros. Por lo que han tenido grandes aplicaciones en procesos de intercambio iónico, de adsorción (operaciones de separación) y de catálisis, y estos beneficios se deben al alto orden y porosidad que poseen. La necesidad de tener uniformidad en la forma y tamaño de los poros se ha incrementado en recientes años y esto ha guiado a nuevas aplicaciones (Xu, D. *et al.*, 2005).

Los materiales porosos son aquellos que tienen un diámetro de poro homogéneo en toda su superficie y de acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, Unión internacional de Química Pura y Aplicada) estos materiales porosos se clasifican en:

- Microporosos. Diámetros de poro < 2 nm
- Mesoporosos. Diámetros de poro entre 2 y 50 nm
- Macroporosos. Diámetros de poro > 50 nm

Un ejemplo de material microporoso son las zeolitas, cuya naturaleza cristalina formada por aluminosilicatos posee un tamaño de poro muy pequeño, la cual tiene excelentes propiedades catalíticas. Sin embargo, las zeolitas presentan grandes limitaciones en cuanto a la difusión de moléculas voluminosas presentes en el petróleo (Huo, Q. *et al.* 1994).

En vista de lo anterior, una importante línea de investigación se ha enfocado hacia el incremento del tamaño de poro hasta el rango mesoporoso, permitiendo a las grandes moléculas difundirse en el interior de los poros, ser procesadas dentro de los mismos y la difusión de los productos.

La distribución del tamaño de poro limita la habilidad para separar moléculas de diferentes tamaños. No sólo el control de la uniformidad de los poros es importante, sino que también la composición de la red que genera diferentes estructuras de los materiales porosos con propiedades de adsorción diferentes; por ejemplo, las redes moleculares de sílice son hidrofóbicas y pueden absorber compuestos orgánicos, mientras que redes de aluminosilicatos son hidrofílicas y puede absorber agua de solventes orgánicos (López, M.A., Nava, R., *et al.* 2016).

Estos materiales mesoporosos fueron sintetizados desde principios de 1990 y definidos como mallas moleculares mesoporosas (MMS's). Estos materiales son sistemas altamente organizados cuyas estructuras se forman con la participación de componentes inorgánicos y de surfactantes, estos surfactantes también se conocen como agentes moldeantes o agentes directores de la estructura. El espacio que se forma en el poro de estos materiales después de la eliminación del surfactante son poros uniformes altamente organizados y en el rango mesoporoso. Estos MMS's son materiales que poseen altas áreas superficiales (hasta de 1600 m²/g para la sílice ordenada) tienen diámetros de poros de tamaño uniforme en el rango de 2 - 50 nm y un arreglo regular y periódico en el espacio. Por lo que resultan de gran interés en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, particularmente, para la transformación de moléculas voluminosas a partir de estos materiales (López, M.A., Nava, R., *et al.* 2016).

Los materiales mesoporosos de sílice pura son conocidos por exhibir baja actividad catalítica por la ausencia de sitios activos, que típicamente requieren heteroátomos. Por otra parte, son capaces de albergar moléculas voluminosas y por lo tanto el tratamiento de materias primas de petróleo más pesadas. Se han reportado

resultados interesantes para los materiales metal- mesoporosos con respecto a la reacción Fischer- Tropsch, hidrodesulfurización, la conversión de metilciclopentano, la acilación de fenol, hidrogenación del naftaleno, hidrogenación del ciclohexano, reducción del NO con CO, la acilación de compuestos aromáticos, la benzoilación de benceno, la metátesis de 1-octano, y la descomposición fotocatalítica de NO, las reacciones de oxidación, etc. (Fechete, Wang, & Vedrine, 2012).

Las propiedades de los materiales mesoporosos que influyen en la actividad catalítica y selectividad se muestran en la Figura 6, estos incluyen composición, cristalinidad, estabilidad térmica y química, área superficial, porosidad, curvatura de la superficie, y funcionalidad de la superficie, incluyendo la ofrecida por los componentes catalíticos anclados.

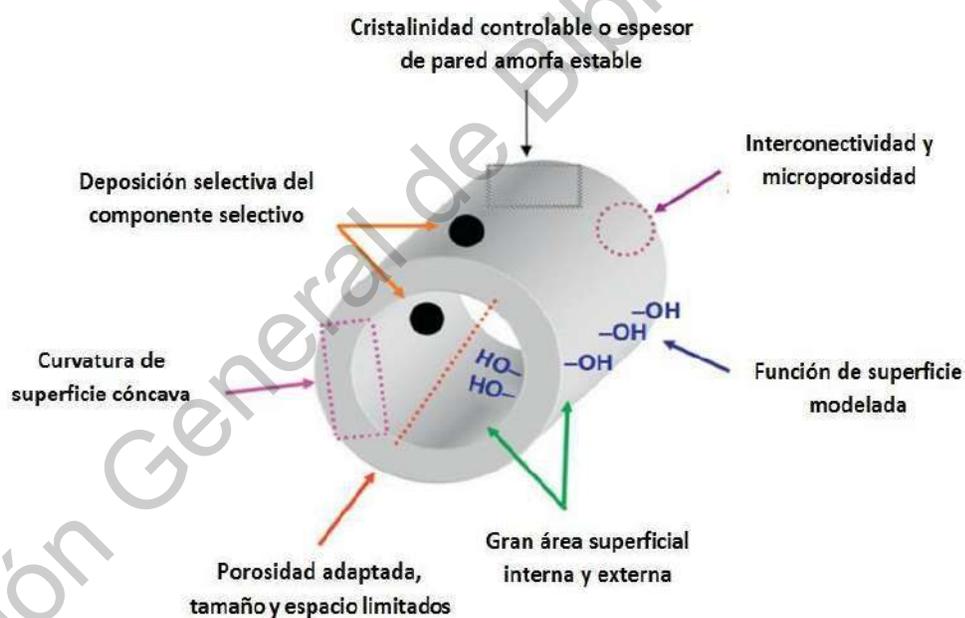


Figura 6. Propiedades de los materiales mesoporosos.

Los materiales mesoporosos (OMM) ofrecen propias funcionalidades catalíticas intrínsecas, y, alternativamente, pueden ser usados como soportes para especies

catalíticas como metal o partículas de óxido de metal. Los materiales mesoporosos han sido investigados como catalizadores ácido-base y redox (Aboites, J. *et al.* 2014).

La estabilidad hidrotérmica limitada de los materiales mesoporosos es un obstáculo grave bajo las condiciones prácticas de los procesos de refinería de petróleo. Los sitios ácidos de los materiales mesoporosos eran adecuados para el craqueo de las moléculas más grandes presentes en la materia prima, y en comparación con un catalizador comercial, se observaron incrementos de 1,85 y 3,47%, respectivamente, en los rendimientos de combustible diésel y aceite ligero. Para la conversión de las moléculas más voluminosas, los poros más grandes de materiales mesoporosos puede ser una ventaja (Aboites, J. *et al.* 2014).

2.8 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que cambia la rapidez de una reacción, generalmente la aumenta, participa en la reacción, pero no se consume durante el proceso.

Esto se debe a que el catalizador propone un mecanismo alternativo con una energía de activación menor que la del proceso sin catalizador. Esta menor energía de activación es la necesaria para que la reacción se lleve a cabo. A este fenómeno se le conoce como catálisis (Ertl, G, 1998).

Sin embargo, en realidad, los catalizadores son participantes activos en la reacción. El catalizador usualmente reacciona con los reactivos para formar un complejo estable:



Entonces el complejo se reorganiza para dar lugar a los productos y el catalizador se regenera de tal manera que no hay consumo del catalizador:

Complejo → Productos + Catalizador

Existen dos clases de catalizadores:

- **Catalizadores homogéneos:** El catalizador se encuentra en la misma fase que la mezcla de la reacción. Ejemplos de catalizadores homogéneos son los ácidos y bases, sales metálicas, enzimas, etc.
- **Catalizadores heterogéneos:** El catalizador se encuentra en una fase diferente a la de la reacción. Ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen metales soportados, óxidos y sulfuros de metales de transición, sólidos ácidos y básicos, enzimas inmovilizadas entre otras.

Un catalizador heterogéneo soportado se compone de varios constituyentes tales como: un soporte inerte, componentes catalíticamente activos ya sean metales, óxidos metálicos o sulfuros metálicos y promotores (Ertl, G, 1998).

El soporte proporciona el sitio para dispersar los componentes activos del catalizador, de aquí la importancia de tener una alta área superficial, además el soporte también proporciona resistencia mecánica y genera la disipación de calor de reacción alrededor de los componentes activos (Ertl, G, 1998).

2.8.1 Componentes de un catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro masivo (el agente activo sólo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son (Ertl, G, 1998):

El **agente activo:** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

Los **catalizadores metálicos** son principalmente metales que pueden formar óxidos,

los cuales son factibles a reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.

Los **aislantes** (óxidos metálicos no conductores), que actúan con un mecanismo muy diferente al de conductores o semiconductores, debido a su falta de conductividad, se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación. En general, los aislantes son irreductibles.

Los **semiconductores** presentan variación proporcional en su conductividad eléctrica de acuerdo con la temperatura; catalizan efectivamente reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición.

El **soporte**: Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros. Estos poros se clasifican de acuerdo con su tamaño en tres grandes grupos:

- Poros de diámetro superior a 50nm, denominados macroporos.
- Poros de diámetro inferior denominados microporos.
- Poros de diámetro entre 2 y 50nm llamados mesoporos.

El **promotor**: Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. En otras palabras, un promotor es un componente menor del catalizador capaz de modificar sus propiedades, por ejemplo, puede modificar la acidez del componente principal del catalizador para hacerlo más eficiente.

2.8.2 Propiedades de un catalizador

Los componentes catalíticamente activos son los responsables de llevar a cabo la reacción, determinan la selectividad de los productos de reacción y la rapidez de su formación (Ertl, G, 1998).

El adecuado funcionamiento de los catalizadores se basa en tres propiedades fundamentales (Hagen, 1999):

- **Actividad catalítica:** La actividad catalítica se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc.
- **Selectividad:** es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. La selectividad se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados. El rendimiento es un término usado industrialmente que se refiere a la cantidad de producto que se forma por cantidad de reactante que se consume en la operación global del reactor.
- **Estabilidad:** Es una medida de la resistencia de los catalizadores a varias propiedades como son la estabilidad química, la resistencia a la temperatura y la resistencia mecánica, las cuales van a definir la vida útil del catalizador. También se define como la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente- En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción (Carballo, L. 2002).

La industria química utiliza ampliamente los catalizadores, ya que una gran cantidad de reacciones para la síntesis de productos se basan en su uso y sus productos

dependen de su adecuada utilización.

2.9 Efecto del fósforo

Algunos estudios reportados en la literatura han intentado proporcionar una explicación al mejoramiento en la actividad de HDS en catalizadores soportados en alúmina que contienen fósforo. Las explicaciones más frecuentes son: (i) el fósforo actúa como un segundo promotor (Robinson y col., 1996); (ii) mejora la solubilidad del molibdato durante la preparación del catalizador mediante la formación de complejos de fosfomolibdatos (Atanasova, P., *et al.* 1988), (Caceres C.V., *et al.* 1984); (iii) inhibe la formación de especies inactivas de Co/Ni (Atanasova, P., *et al.* 1988); (iv) mejora la dispersión de la fase activa (Lewis, J.M. & Kydd, R.A., 1992); (Atanasova, P., *et al.* 1988); (v) formación de un mayor número de capas apiladas las cuales son más fáciles de sulfurar; y (vi) menor desactivación del catalizador durante las condiciones de reacción (Fitz, C.W. & Rase H.F., 1983).

2.10 Mejoramiento de bio-aceites e hidrodesoxigenación (HDO)

Como se mencionó anteriormente en las características indeseables de los bio-aceites, debe mejorarse su calidad si se van a utilizar en el sistema de transporte actual. Existen principalmente tres vías para la actualización de bio-aceites a combustibles de transporte (Huber, G.W. *et al.* 2006):

1. HDO con catalizadores de hidrotratamiento típicos
2. Mejora de zeolita
3. Reformado con vapor (combinado con síntesis Fischer-Tropsch) o formando emulsiones con combustibles diésel

Entre ellos, HDO parece ser una ruta prometedora porque el proceso es efectivo (Fisk, C.A., *et al.* 2009) y tiene menos impacto en los aromáticos existentes en la materia prima (Joshi, N. & Lawal, A., 2012). Originalmente se inspiró en la hidrodesulfuración (HDS) y la hidrogenitrogenación (HDN) de líquidos de carbón y

gasóleos de petróleo debido a sus similitudes, ya que todos apuntan a eliminar heteroátomos en condiciones análogas.

El proceso de HDO de bio-aceites opera bajo temperaturas moderadas (300-600 °C) y condiciones presurizadas de H₂ en presencia de catalizadores heterogéneos (Huber, G.W. *et al.* 2006). Los catalizadores utilizados comúnmente son catalizadores industriales de hidrotreatmento para la eliminación de azufre, oxígeno y nitrógeno de las materias primas petroquímicas como los catalizadores Co-Mo y Ni-Mo. El principio básico de HDO es que el oxígeno en los bio-aceites reacciona con H₂ para formar agua y enlaces saturados de C-C, por lo tanto, se elimina. Sin embargo, la hidrogenación de los componentes aromáticos debe minimizarse, de lo contrario conduciría a la reducción del índice de octano y al aumento del consumo de H₂. Durante el hidropocesamiento, tanto el contenido de energía como la estabilidad del combustible aumentan sustancialmente (Tabla 2). Sin embargo, una desoxigenación directa de un solo paso, en este caso, puede conducir a la desactivación del catalizador.

Para superar algunos de los problemas mencionados anteriormente, Elliott *et al.* (Elliott, D. C. *et al.* 1988) (Elliot D.C. & Oasmaa, A. *et al.* 1991) sugirieron un proceso de dos pasos para el HDO de bio-aceites. El primer paso tiene como objetivo hidrogenar los compuestos térmicamente inestables con condiciones suaves (270 °C, 136 atm) para evitar su descomposición formando gomas y coque que conducen a la obstrucción del reactor HDO. El segundo paso lleva a cabo las reacciones de hidrogenación catalítica con una temperatura más alta (400 °C, 136 atm). Se utiliza CoMo/Al₂O₃ o Ni-Mo/Al₂O₃, ambos sulfurados. Con un rendimiento de 0,4 L_{aceite refinado}/L_{bio-aceite de alimentación}, el contenido de oxígeno del aceite refinado se reduce a menos del 1% en peso. La razón principal que reduce el rendimiento es la conversión de carbono (20-30%) en el biocombustible en fase gaseosa (CO₂). Las incertidumbres del proceso incluyen la estabilidad del catalizador y la formación de goma dentro del sistema. La Tabla 2 compara las propiedades de los bio-aceites mejorados con los de los bio-aceites crudos no tratados.

Tabla 2. Propiedades de bio-aceites y bio-aceites mejorados.

	Licuefacción, alta presión	Pirolisis rápida	Hidrodesoxigenación de bio-aceites
Análisis elemental			
Carbono (wt%)	72.6	43.5	85.3-89.2
Hidrógeno (wt%)	8	7.3	10.5-14.1
Oxígeno (wt%)	16.3	49.2	0.0-0.7
Azufre (wt%)	<45	29	0.005
H/C radio atómico (seco)	1.21	1.23	1.40-1.97
Densidad (g/ml)	1.15	24.8	0.796-0.926
Humedad (wt%)	5.1	24.8	0.001-0.008
HHV (MJ/kg)	35.7	22.6	42.3-45.3
Viscosidad (cP)	15000 (61 °C)	59 (40 °C)	1.0-4.6 (23°C)
Carbono aromático/alifático			38/62-22/78
RON			77
Rango de destilación (wt%)			
IBP-225 °C	8	44	97-36
225-350 °C	32	coque	0-41

Zhang *et al.* (Zhang, S. *et al.* 2005) separó el bio-aceite en fase acuosa y fase oleosa. La fase acuosa que contiene productos químicos valiosos como el ácido acético y la hidroxiacetona se recupera para un proceso posterior. Mientras tanto, la fase de aceite es hidrotratada catalíticamente con CoMoP /Al₂O₃ en una autoclave en condiciones de 360 °C, tiempo de reacción de 30 minutos y presión de H₂ frío de 2 MPa. Se usa tetralin, como disolvente donante de H₂. Actúa como un vehículo H₂ que puede transferir la fase gaseosa H₂ en forma activa a fragmentos radicales para su estabilización. El contenido de oxígeno se reduce del 41.8% del aceite crudo al 3% del aceite mejorado.

McCall y Brandvold (McCall, M.J. & Brandvold, T.A., 2005) estudiaron un proceso para la producción de hidrocarburos (nafta, aviación y/o diésel y componentes de

mezcla) a partir de biomasa con altos rendimientos. El bio-aceite se trata primero en una zona de desoxigenación parcial con condiciones suaves para eliminar el agua, los gases y los extremos ligeros. La zona de desoxigenación parcial se opera con una presión que oscila entre 34 y 140 bar, una temperatura que oscila entre 200 y 400 °C. Luego, la corriente parcialmente desoxigenada se introduce en una zona de desoxigenación completa con condiciones severas para generar un producto completamente desoxigenado. Las condiciones de la zona de desoxigenación total tienen una presión de 69 a 138 bar y una temperatura de 300 a 500 °C. La zona de desoxigenación parcial se puede considerar como una zona de hidrotratamiento con cualquier catalizador de hidrogenación e hidrotratamiento que, como Ni o Ni-Mo, sobre un soporte de área superficial alta. Otros catalizadores reivindicados como adecuados incluyen uno (Pt) o más de un metal noble (Pt y Pd) dispersado en un soporte de área superficial alta (gamma-alúmina o carbón activado). Los oxigenados más reactivos y térmicamente inestables se eliminan dentro de esta zona. En cuanto a la zona de desoxigenación completa, puede considerarse como una zona de hidrocrackeo con cualquier catalizador con esta función. Otro catalizador disponible propuesto es una combinación de sílice-alúmina amorfa con al menos un elemento metálico seleccionado de Ni, Cr, Mo, W, Co, Rh, Ir, Ru y Re depositados sobre el soporte. El catalizador empleado tiene una mayor actividad que el que está en la zona de desoxigenación parcial porque tiene como objetivo catalizar la desoxigenación de oxigenados menos reactivos. En la Tabla 3 se muestra el resumen de los principales parámetros del proceso en uno de sus ejemplos con los mejores resultados (McCall, M.J. & Brandvold, T.A., 2005). Por otra parte, la Figura 7 muestra un esquema de flujo el proceso detallado (McCall, M.J. & Brandvold, T.A., 2005).

Bauer y Boldingh (Bauer, L.J. & Boldingh, E.P., 2009) presentaron una solicitud de patente sobre los métodos para la hidroconversión de materias primas biorenovables utilizando catalizadores de metal sulfurado. En el proceso, un compuesto que contiene metal reacciona con un compuesto que contiene azufre a

temperatura y presión elevadas para formar un catalizador de metal sulfurado particulado insoluble, y luego el catalizador se agrega al menos a una alimentación biorenovable para formar una alimentación combinada. Después de eso, la alimentación combinada entra en una zona de reacción de hidroconversión para la reacción. Posteriormente, el producto se recoge del reactor. El componente activo del catalizador se selecciona de Mo, Co, Fe, Ni, Ru, Sn, Cu y combinaciones de los mismos. Mientras tanto, el catalizador es promovido por Ni y/o Co. El mérito de usar este catalizador sin soporte en un reactor de suspensión es que permite que el proceso funcione bajo condiciones más severas. Por lo tanto, se puede lograr una mejor tasa de eliminación de heteroátomos y una mayor conversión de materia prima biorenovable en combustibles utilizables. Aunque no se dan ejemplos en la solicitud de patente, se proponen condiciones hipotéticas preferidas de una presión de 1500 a 2000 psig y una temperatura de 420 °C del reactor HDO cargado con catalizador de molibdeno sulfurado sin soporte.

Tabla 3. Ejemplo de condiciones especificadas para zonas de desoxigenación parcial y total.

Zona	HDO parcial (hidrotratamiento)	HDO completa (hidrocraqueo)
Catalizadores	No especificado	NiMo/Al ₂ O ₃ sulfurado
Presión (psig)	1950	1525
Temperatura (°C)	340	407
LHSV (h⁻¹)	0.2	0.19
H₂/aceite	14000	13700
Rendimiento de aceite	79%	85%
Propiedades del efluente	O (wt%)	12.8%
	H ₂ O	3.2 wt%
	TAN (mg KOH/g aceite)	47
		1.6

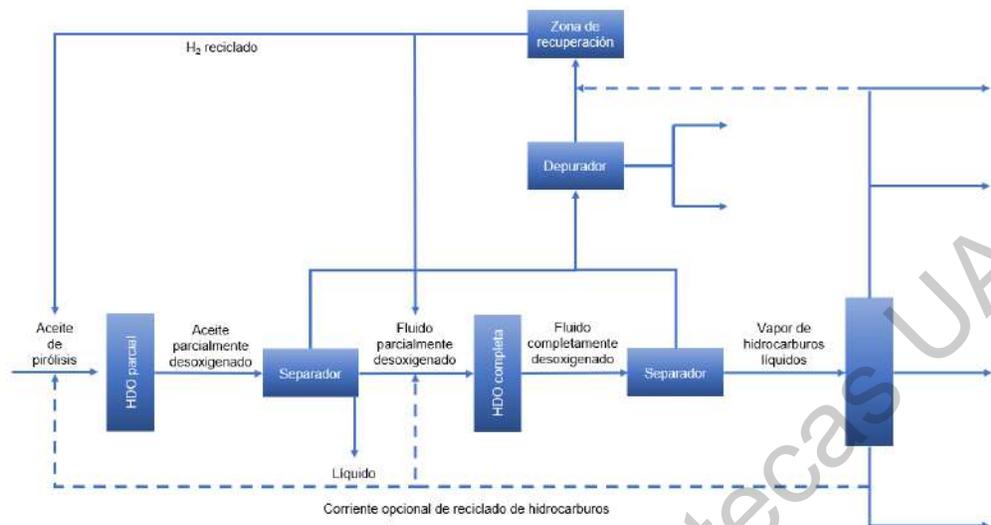


Figura 7. Esquema del proceso.

3. Hipótesis

Se espera que los catalizadores trimetálicos de Co-Mo-W soportados por impregnación simultánea en la esponja mesoporosa de sílice EMS-15 pura y modificada superficialmente con fósforo, genere materiales catalíticos con diferente comportamiento. Para lo cual, estos catalizadores (CoMoW/(P)EMS-15) serán evaluados en un proceso de HDO de una molécula modelo con la finalidad del aprovechamiento de compuestos derivados de biomasa lignocelulósica para su transformación en biocombustibles.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Producir biocombustibles líquidos a partir de compuestos derivados de biomasa lignocelulósica por la reacción HDO utilizando catalizadores trimetálicos (CoMoW / (P) EMS-15) y una molécula modelo.

4.2 Objetivos específicos

- Síntesis de soportes y catalizadores para la transformación de los compuestos derivados de la biomasa lignocelulósica en biocombustibles, basándose en el uso de las metodologías experimentales.
- Estudio de las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de los soportes para su análisis e impacto en el proceso.
- Estudio de las propiedades texturales, estructurales, morfológicas y electrónicas de los catalizadores para su análisis e impacto en el proceso.
- Evaluación las propiedades catalíticas en la reacción de HDO de los compuestos derivados de la biomasa lignocelulósica.
- Análisis del biocombustible producido por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para determinar la estabilidad y medir la energía liberada.

5. Metodología

5.1 Materiales y métodos

5.1.1 Síntesis de los soportes

Materiales

Reactivos utilizados en la preparación de los soportes (esponja mesoporosa de sílice EMS-15):

- Surfactante neutro Pluronic P123 (Poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol), Aldrich)
- Agua desionizada
- Tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%)
- 1,3,5- Triisopropilbenceno (TIPB, Aldrich, 95%)
- Ácido clorhídrico 4M
- Ácido fosfórico (H_3PO_4 , J.T. Baker, 98%)

Método

La esponja mesoporosa de sílice EMS-15 se sintetizará de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura (Wang *et al.*, 2015), utilizando el surfactante neutro Pluronic P123 como agente director de la mesoestructura, 1,3,5- Triisopropilbenceno (TIPB, Aldrich, 95%) como agente de hinchamiento y tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%) como fuente de sílice. En una síntesis típica, 4.8 g del surfactante Pluronic P123 se disuelve en 75 ml de una solución de ácido clorhídrico (HCl) 4M y 112.5 ml de agua desionizada con agitación constante a 35°C. Una vez completamente disuelto el surfactante P123, se adiciona lentamente 5.8 ml el agente de hinchamiento 1,3,5- Triisopropilbenceno (TIPB, Aldrich, 95%). Una vez dispersado completamente el TIPB, se inicia el proceso Sol-Gel mediante la adición lenta de 8 ml del precursor de la sílice, el TEOS.

La reacción se mantiene a 35°C y con agitación constante durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se transfiere a un bote de polipropileno y se calienta a 80°C durante 24 h sin agitación. Después de la síntesis, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava varias veces con agua desionizada, se seca a 110°C por 18 h y finalmente se calcina a 550°C durante 4 h para eliminar el molde orgánico.

En la Figura 8 se muestra un esquema del procedimiento de preparación de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15.

Modificación superficial del soporte EMS-15 con fósforo

El soporte EMS-15 se modificó superficialmente con fósforo utilizando soluciones de H_3PO_4 con diferentes concentraciones. La incorporación del fósforo se realizó por el método de impregnación (llenado de poros), utilizando soluciones de H_3PO_4 con las correspondientes concentraciones, para obtener diferentes cargas de fósforo en su forma oxidada P_2O_5 de 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0% en peso. El volumen de impregnación fue de 2.8 cm³ y se calculó usando un volumen de poro de la EMS-15 de 1.4 cm³/g y 2.0 g de EMS-15. Después de la impregnación, los soportes se dejaron secando a temperatura ambiente 24 h, posteriormente se secaron a 110°C por 4 h y finalmente se calcinaron a 500°C por 4 h. Los soportes mesoporosos jerárquicos se denominaron como: EMS-15 y x(P)EMS-15, donde “xP” corresponde a 0.5%P, 1.0%P, 1.5%P y 2.0%P de acuerdo con el incremento en la concentración de fósforo adicionado.

En la Figura 9 se muestra un esquema del procedimiento de modificación superficial por impregnación de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15 con fósforo.

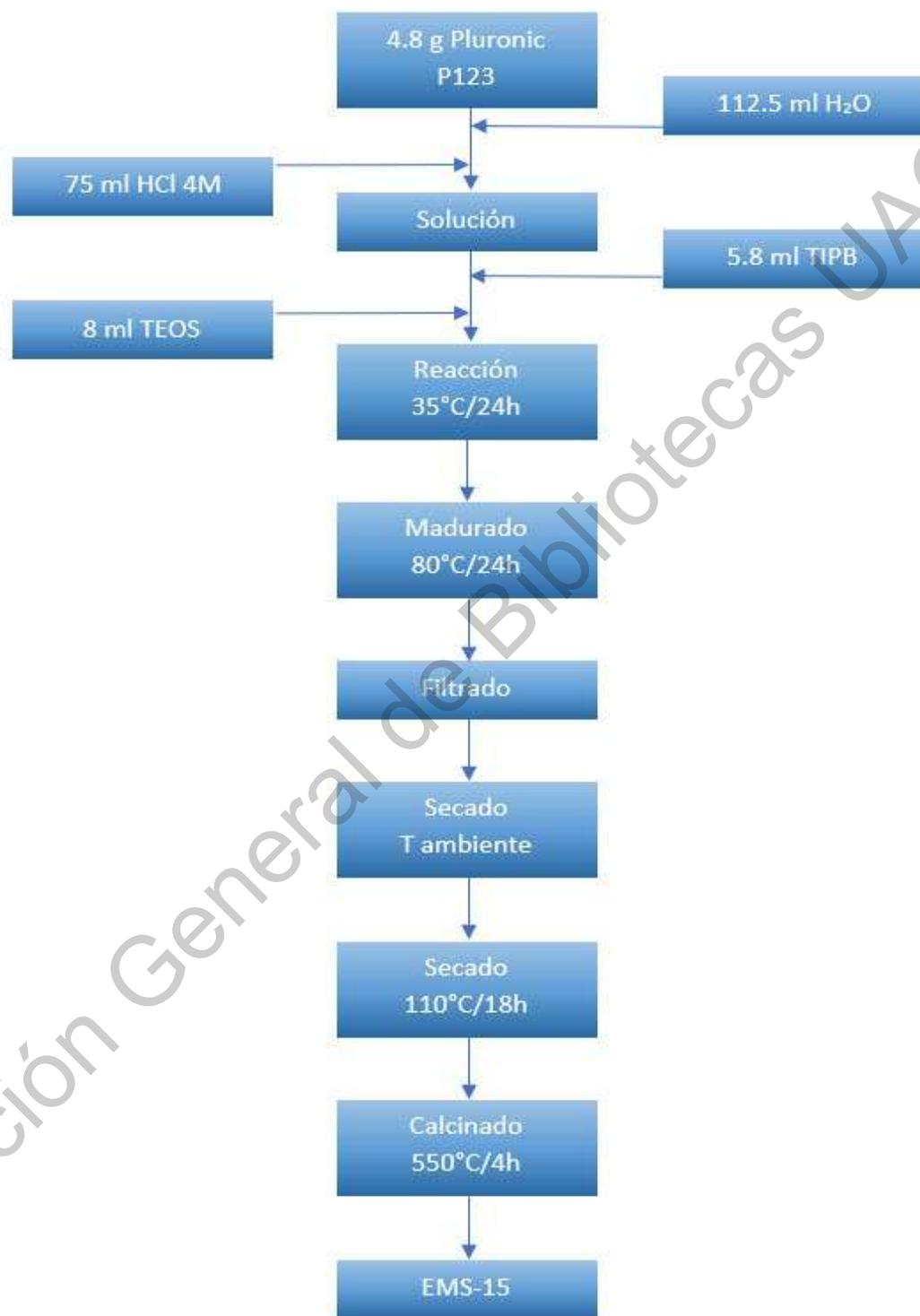


Figura 8. Esquema del procedimiento de síntesis de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15.

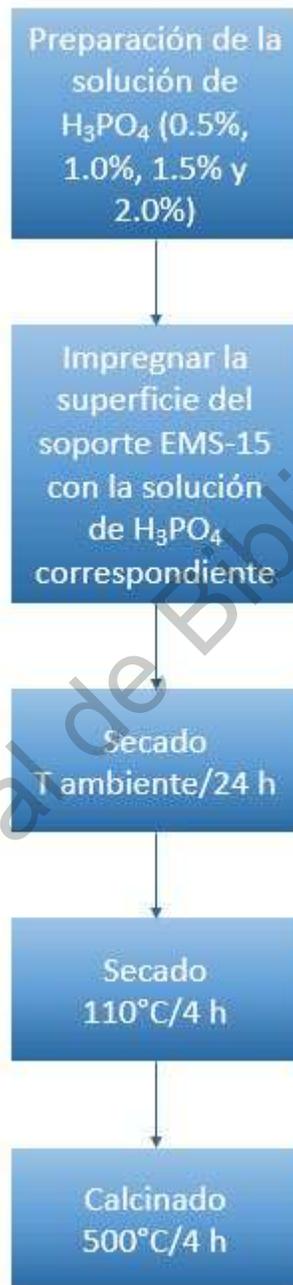


Figura 9. Esquema del procedimiento de modificación por impregnación de la EMS-15 con fósforo.

Algunas formas de interacción entre la sílice (SiO₂) que forma el soporte HMS y el ácido fosfórico (H₃PO₄) se presentan en el esquema de la Figura 10. En ella se muestra que estas interacciones pueden ocurrir de diferentes maneras, entre grupos OH pertenecientes a grupos silanoles superficiales de la sílice y los grupos OH de las moléculas del H₃PO₄.

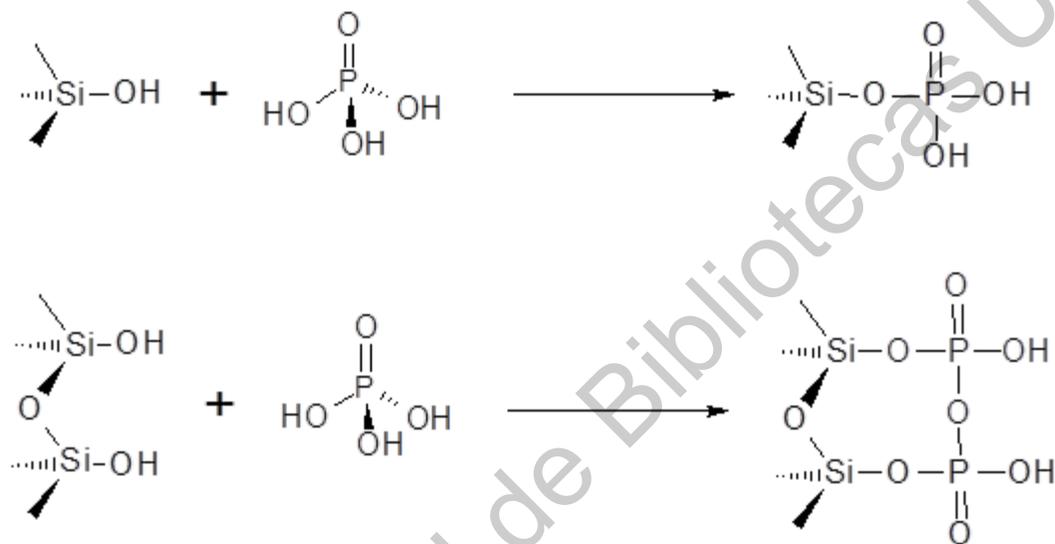


Figura 10. Algunas reacciones entre la sílice y el ácido fosfórico.

5.1.2 Síntesis de los catalizadores

Materiales

Reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores trimetálicos (CoMoW):

- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, Sigma-Aldrich, grado reactivo A.C.S).
- Metatungstato de amonio (MTA, Sigma-Aldrich)
- Nitrato de Cobalto hexahidratado (98+%Sigma-Aldrich)

Preparación de los catalizadores CoMoW

La Impregnación de los metales de Co, Mo y W en la superficie de los soportes puros y modificados con fósforo, se efectuó por el método de impregnación simultánea. Para ello, se utilizó una solución preparada a partir de las sales de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA), metatungstato de amonio y nitrato de cobalto hexahidratado, en proporciones adecuadas para obtener catalizadores con la siguiente composición en peso (5.75 % de MoO₃; 10.92 % de WO₃ y 3.05 % de CoO). Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a 110 °C por 4 horas y finalmente se calcinaron a 500 °C por 4 horas.

Los catalizadores se denominaron como: CoMoW/EMS-15 y CoMoW/(x)PEMS-15, donde (x)P corresponde a 0.5%P, 1.0%P, 1.5%P y 2.0%P de acuerdo con el incremento en la concentración de fósforo adicionado.

En la Figura 11 se presenta un esquema del procedimiento de impregnación de los metales Co, Mo y W.

Sulfuración de los óxidos metálicos soportados

La sulfuración de los catalizadores en su estado de óxido se realizó para la conversión de los metales presentes en el catalizador en su forma catalíticamente activa que es en su forma de sulfuros, en la Figura 12 se muestran las reacciones de la sulfuración de los metales activos. La sulfuración del catalizador lleva a promover el incremento en la acidez catalítica debido a la formación de grupos -SH adjuntos a la superficie del soporte.

Antes de llevar a cabo la reacción de HDO, los catalizadores que se encontraron en forma de óxidos, fueron sulfurados en un reactor de flujo continuo de lecho fijo de vidrio en forma de U, colocado en un horno eléctrico con una zona de calentamiento controlado y haciéndose pasar una mezcla de H₂S/H₂ (15% en volumen de H₂S) a 25 ml/min durante 4 h a una temperatura de 400°C y a presión atmosférica.

5.1.3 Caracterización de los materiales

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las propiedades morfológicas de los soportes y catalizadores se pueden estudiar mediante microscopía electrónica de barrido. Se obtuvieron imágenes de soportes y catalizadores en estado de óxido usando electrones secundarios en un microscopio LV JEOLJSM-6060 operado a 20 kV en condiciones de alto vacío. Las muestras se molieron en un polvo fino, se depositaron sobre trozos de cobre y se cubrieron con una fina película de oro con la ayuda de un evaporador de metal EMS 550 Sputter Coater. Los catalizadores sulfurados se caracterizaron con un microscopio JEOL JSM-7600F operado a 1 kV y bajo alto vacío y mediante el uso de electrones secundarios para la recolección de imágenes; las muestras en polvo se trataron en una atmósfera inerte y se depositaron en trozos de cobre y se analizaron sin recubrir.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de los catalizadores por **microscopía electrónica de transmisión (TEM)** se tomaron en un microscopio JEOL JEM 2000FX que funciona a 200 kV con una iluminación muy baja para evitar la destrucción de material bajo el haz de electrones. Los catalizadores calcinados en polvo se dispersaron por ultrasonidos en acetona a temperatura ambiente y luego se colocaron en los tamices recubiertos con carbono. Esta técnica permitirá obtener información acerca de la morfología y tamaño de los óxidos metálicos soportados.

Difracción de Rayos-X (XRD)

Las mediciones de **difracción de rayos X (XRD)** se realizaron para determinar las propiedades estructurales de los soportes y catalizadores. Los difractogramas se registraron en un difractómetro D8 Advance de la marca BRUKER, utilizando radiación Cu K α y en el rango de 2θ de $10^\circ - 80^\circ$.

Preparación de la solución de H_3PO_4 (0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0%)

Impregnar la superficie del soporte EMS-15 con la solución de H_3PO_4 correspondiente

Secado
T ambiente/24 h

Secado
110°C/4 h

Calcinado
500°C/4 h

Figura 11. Esquema del procedimiento de impregnación de metales de Co, Mo y W.

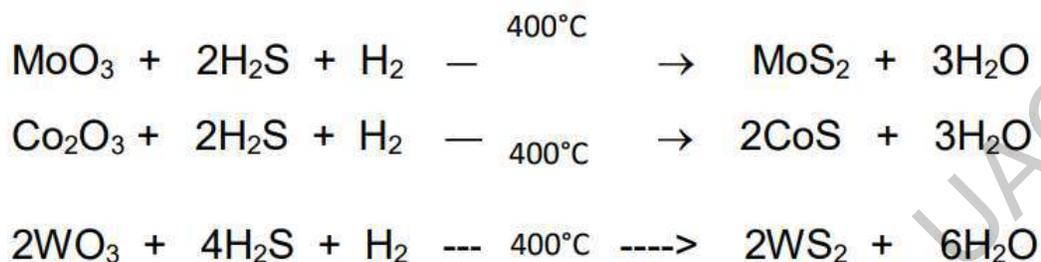


Figura 12. Reacciones de la sulfuración de los metales activos.

Espectroscopía Micro-Raman

Los espectros micro-Raman se registraron en un sistema micro-Raman comercial (modelo Dilor Labram equipado con un láser He-Ne de 20 mW que emite a 632.8 nm, y un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo SuperNotch-Plus). Todos los espectros de Raman se registraron a temperatura ambiente, lo que permitió obtener información acerca de la naturaleza de las especies soportadas.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores en su forma de óxido se registraron en el rango de 200–700 nm a temperatura ambiente, utilizando un espectrómetro CARY 5000 de la marca VARIAN, equipado con una esfera de integración. El soporte respectivo en cada catalizador se utilizó como referencia, con el propósito de obtener información acerca de las propiedades electrónicas de óxidos metálicos soportados.

Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

El análisis químico semicuantitativo de los catalizadores en su estado de óxidos

metálicos se determinó mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos-X, se analizaron los catalizadores y los soportes en forma de pastillas, a voltajes de 20 y 40 kV, por medio de 3 barridos. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF), marca Bruker, Modelo S2 Puma, equipado con tubo de rayos X con blanco de plata. Dicho equipo, posee un detector de deriva de silicio (SDD) de próxima generación de Bruker con tasas de conteo elevadas y gran resolución de energía para tiempos de medición cortos. El software instalado para el análisis puede cuantificar considerando los elementos ya sea aislados o compuestos en óxido o carbonatos. También cuenta con el soporte de otros softwares como: Materials Data Jade y PDXL2 que facilita el análisis de los difractogramas con el fin de determinar las fases presentes en las muestras estudiadas, al compararlas con diferentes bases de datos NIST e ICDD.

5.1.4 Evaluación de las propiedades catalíticas

La medición de actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos sulfurados se llevó a cabo mediante la reacción modelo de HDO de m-Cresol en un reactor por lotes para alta presión Parr modelo 4520 de 50 mL de capacidad, operado a 350 °C, 32 atm de presión total con hidrógeno y bajo agitación constante de 1000 rpm por un tiempo de 5 h.

La carga inicial para cada reacción fue de 20 mL de decalina ($C_{10}H_{18}$, mezcla cis y trans, Aldrich, 99 %), 5 mmol de m-Cresol (m-Cresol, Aldrich, 98%), 20 mg de catalizador sulfurado y 32 atm con H_2 .

Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (con detector de ionización de flama, columna capilar, HP-5).

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización de los materiales

6.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras en polvo de los catalizadores de CoMoW/(P)EMS-15 se analizaron en CFATA UNAM Juriquilla con el Dr. Eric Rivera Muñoz y la Dra. Carmen Peza.

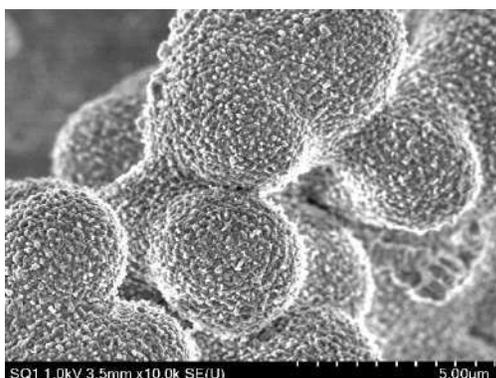
La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se basa en la interacción de un haz móvil de electrones que permite visualizar y estudiar estructuras muy pequeñas de muestras sólidas y conductoras. Con gran resolución, puede proporcionar información morfológica, topográfica, cristalográfica y de composición siendo muy útil para el estudio de materiales.

Para la formación de la imagen se utiliza la información proporcionada por los electrones secundarios (producidos cerca de la superficie de la muestra) y se obtiene su morfología y topografía. La intensidad de esta radiación superficial (electrones de baja energía) varía conforme la sonda barre la superficie del espécimen y así se va formando la imagen en el monitor.

La Figura 13 muestra las imágenes de SEM de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15. En la Figura. 13A se evidencia que las partículas de nuestro material EMS-15 tiene la forma de esferas de tamaño altamente uniforme, de aproximadamente 3.5 μm de diámetro.

Además, en la Figura. 13B se aprecia un material altamente poroso, es decir, con una alta cantidad de cavidades, con un diámetro entre 20-30 nm y un espesor de pared de aproximadamente 18 nm. Por lo tanto, este material corresponde a una esponja de sílice mesoporosa, a la cual hemos denominado EMS-15.

A



B

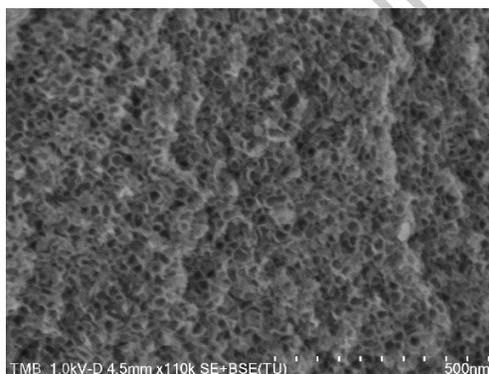


Figura 13. Imagen de SEM de la esponja de sílice mesoporosa ESM-15.

6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras en polvo de los catalizadores de CoMoW/(P)EMS-15 se analizaron en el Instituto de Neurobiología de la UNAM, Juruquilla, a través de la Dra. Luz María López Marín.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona imágenes directas de la estructura atómica de las muestras; por lo tanto, es posible tener información

directa sobre la estructura cristalográfica de los materiales a partir de imágenes. Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización avanzada de materiales, permitiendo la adquisición de información sobre defectos puntuales, fallas de apilamiento, precipitados y límites de grano (Herrera, J.M. *et al.* 2019).

La imagen obtenida por TEM de nuestro material de esponja mesoporosa de sílice EMS-15 se presenta en la Figura 14. En ella se puede observar que nuestro material de sílice corresponde a una estructura de esponja mesoporosa con cavidades de diámetro en 20-30 nm y que corresponde con la estructura reportada en la literatura (Chen, *et al.* 2011)

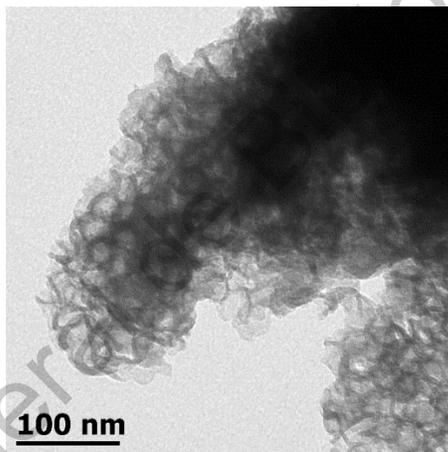


Figura 14. Imagen de TEM de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15.

6.1.3 Difracción de Rayos-X (XRD)

Las muestras en polvo de los catalizadores de CoMoW/(P)EMS-15 se analizaron en el CFATA UNAM, Juriquilla, con el Dr. Eric Rivera Muñoz y el apoyo técnico de la Dr. Beatriz Millán.

En la Figura 15 se observa el difractograma de los catalizadores a ángulos normales de 10° a 80° (DRX), así como los patrones de difracción se muestran en la Tabla 4.

Esta caracterización de los materiales se llevó a cabo para detectar la presencia de fases cristalinas en los catalizadores preparados. Todos los catalizadores revelaron patrones de difracción típicos, con una reflexión muy amplia alrededor de $2\theta = 24^\circ$, típica de la sílice amorfa, tal y como se esperaba, debido a que el soporte (EMS-15) se calcinó a 550°C , temperatura a la cual, la sílice no cristaliza si no que se encuentra en su forma amorfa.

Sobre esta reflexión amplia se encuentran las reflexiones de los diferentes óxidos metálicos soportados. Los patrones de CoMoW/(x)P-EMS-15 contienen reflexiones de baja intensidad a $2\theta = 22.6^\circ$, 24.7° , 26.2° , 31.8° , 32.9° , 33.5° , 33.8° y 51.7° correspondientes a la fase Mo_4O_{11} . También presenta reflexiones de baja intensidad en $2\theta = 23.3^\circ$ y 27.3° que corresponden a la fase MoO_3 . Por último, se encontró la presencia de una tercera especie que presenta reflexiones de baja intensidad a $2\theta = 23.4^\circ$, 23.9° y 34.19° correspondientes a la fase $\text{Mo}(0.2)\text{W}(0.8)\text{O}_3$. La baja y amplia intensidad de las reflexiones indica que la mayoría de las especies compatibles deben estar muy dispersas en las superficies de todos los soportes. En el catalizador CoMoW/1.5P-EMS-15 fue donde se observó mejor esta característica, esto pudo ser debido a que a esta concentración el fósforo favorece la interacción entre el soporte y los óxidos metálicos.

6.1.4 Espectroscopía Micro-Raman

Las muestras en polvo de los catalizadores de CoMoW/(P)EMS-15 se analizaron en el CINVESTAV, Juriquilla, con el Mtro. Francisco Melgarejo a través del Dr. Sergio Jiménez.

Los espectros Micro Raman obtenidos para los catalizadores en estado oxidado se muestran en la Figura 16 y se enlistan en la Tabla 5; en ellos se puede ver que todos muestran la banda más intensa en el rango de $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, debido a su tamaño y posición indica la presencia de varias especies de tungsteno y molibdeno con diferentes simetrías. La deconvolución (no mostrada) de esta banda exhibe una

banda fuerte a $940-960\text{ cm}^{-1}$ atribuido a la vibración de estiramiento simétrico del enlace terminal Mo(W)=O en varios tipos de polimolibdatos y politungstatos con coordinación octaédrica del metal, cuya intensidad se enriquece con la contribución del estiramiento de Si-O de los grupos silanol de la sílice que aparece en el mismo rango.

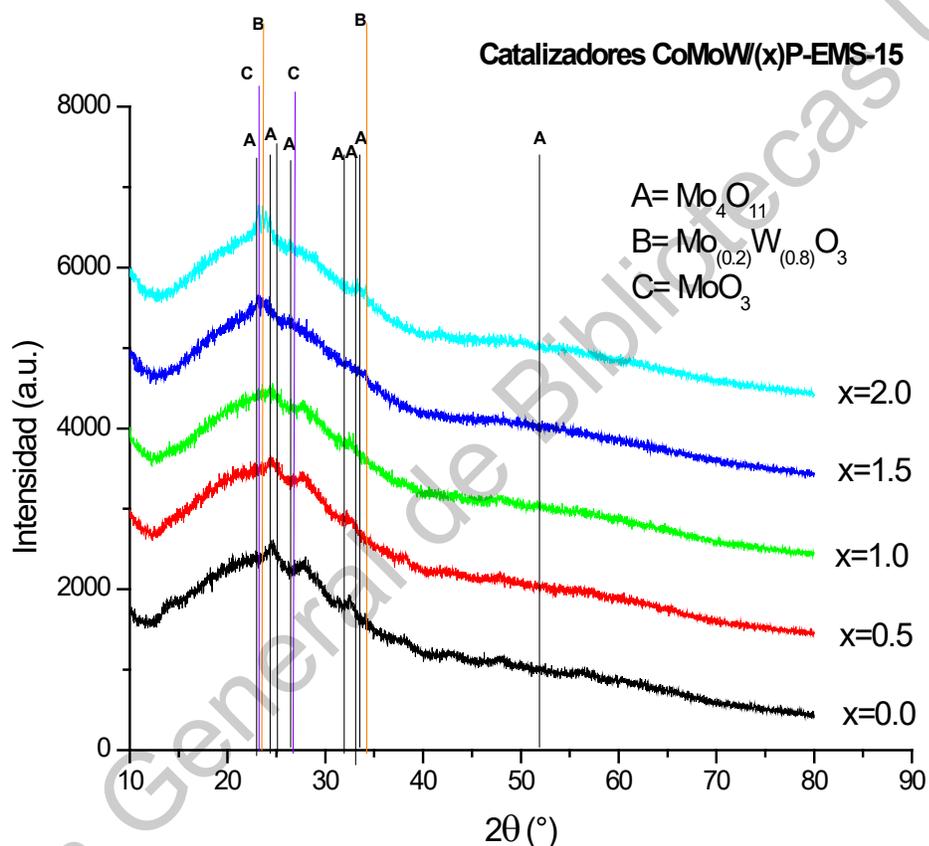


Figura 15. Difractograma de DRX de los catalizadores CoMoW/(x)P-EMS-15.

Además, está presente un hombro a $980-985\text{ cm}^{-1}$ y una banda de baja intensidad de aproximadamente 860 cm^{-1} que se ha reportado en la literatura que corresponde a las vibraciones de estiramiento O-Mo-Mo-O de polimolibdatos distorsionados (Williams, C.C., *et al.* 1991) (Hardcastle, F.D., *et al.* 1990) (Hu, H., *et al.* 1995).

Tabla 4. Patrones de DRX de los catalizadores CoMoW/(x)P-EMS-15.

$2\theta=24^\circ$	
$2\theta= 22.6, 24.7,$ $26.2, 31.8, 32.9,$ $33.5, 33.8$ y 51.7°	Mo_4O_{11}
$2\theta= 23.3$ y 27.3°	MoO_3
$2\theta= 23.4, 23.9$ y 34.19°	$\text{Mo}_{(0.2)}\text{W}_{(0.8)}\text{O}_3$

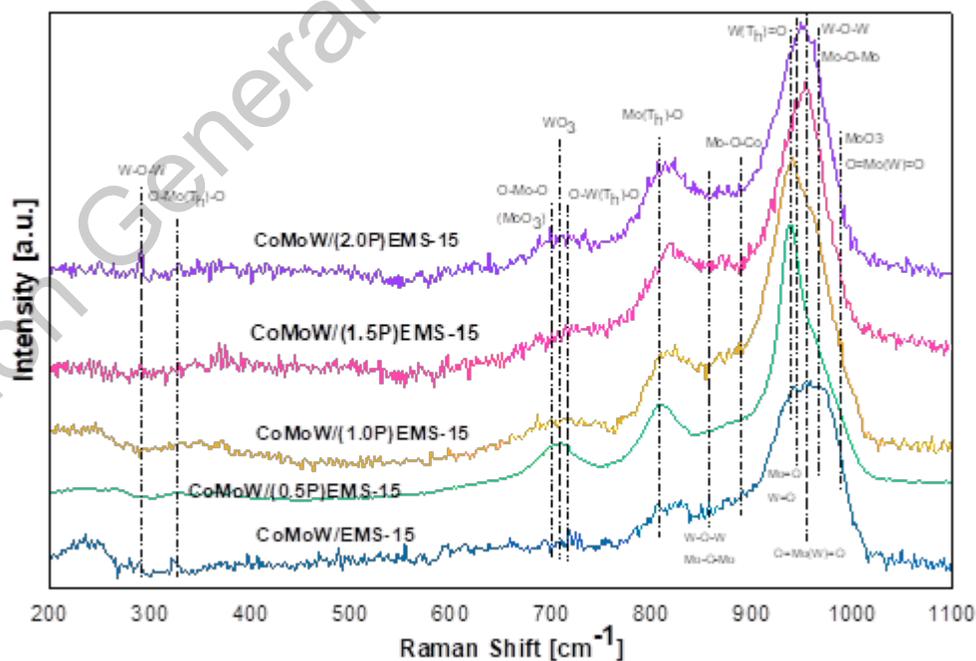


Figura 16. Espectros Micro Raman para los catalizadores en estado de óxido.

La presencia de politungstatos en las muestras se confirma por la aparición de una banda de baja intensidad a 510 cm^{-1} y $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento y la deformación angular de los enlaces W-O-W, respectivamente (Williams, C.C., *et al.* 1991) (Busca, G., 2002) (Hardcastle, F.D., *et al.* 1995).

Los compuestos de dióxido de molibdeno y tungsteno se presentan como especies aisladas con coordinación tetraédrica que se denotan por una banda intensa a $970\text{-}975\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento asimétrico $\text{O}=\text{Mo}(\text{W})=\text{O}$ y una contribución a la banda en $990\text{-}995\text{ cm}^{-1}$ relacionado con el estiramiento simétrico (Barton, D.G. *et al.* 1999) (Busca, G., 2002).

La presencia de una banda intensa entre 935 y 945 cm^{-1} puede atribuirse al estiramiento simétrico $\text{W}=\text{O}$ relacionado con el tungsteno en posición tetraédrica, como en el ion WO_4^{2-} , que se presenta como una especie aislada.

La presencia de este compuesto en los catalizadores se confirma por la aparición de una banda de baja intensidad a $730\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ atribuida a la vibración asimétrica O-W-O (Ross, E.I., *et al.* 2007) (Barton, D.G. *et al.* 1999). El desplazamiento de esta banda es indicativo de distorsión en la estructura tetraédrica del complejo.

La presencia de especies de molibdeno aisladas en coordinación tetraédrica, como $\beta\text{-CoMoO}_4$, se supone por la presencia en todas las muestras de la banda a $890\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento de Mo-Co-O; a $830\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ asociado con el estiramiento asimétrico de Mo-O y a 317 cm^{-1} relacionado con la deformación angular de O-Mo-O (Brown, F.R. & Makovsky, L.E. 1977).

La presencia de bandas en $990\text{-}995\text{ cm}^{-1}$ y $815\text{-}820\text{ cm}^{-1}$, además de bandas de baja intensidad en 708 , 666 , 417 , 377 , 338 , 290 , 248 , 217 , 198 y 160 cm^{-1} son señales de la presencia de MoO_3 soportado en sílice como se ha informado anteriormente (Williams, C.C., *et al.* 1991); se observan bandas de baja intensidad en todos los espectros a 715 cm^{-1} y 435 cm^{-1} asociados con WO_3 . La mayoría de

las muestras exhiben bandas de baja intensidad a 990, 970 y 910 cm^{-1} , que aparecen como hombros en la banda principal, que se han reportado previamente como correspondientes a silicio anión molibdeno $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (Weber, R.S. 1995). Alrededor de 1020 cm^{-1} se puede ver una banda de muy baja intensidad asociada con el estiramiento $\text{Mo}=\text{O}$ en especies de mono-oxo molibdeno unidas directamente al soporte (Tabla 5) (Williams, C.C., *et al.* 1991).

Tabla 5. Espectros Micro Raman para los catalizadores en estado de óxido.

900-1000 cm^{-1}	Several species of tungsten and molybdenum
940-960 cm^{-1}	$\text{Mo(W)}=\text{O}$
980-985 cm^{-1}	O-Mo-Mo-O
860 cm^{-1}	
510 cm^{-1}	W-O-W
200-300 cm^{-1}	
970-975 cm^{-1}	$\text{O}=\text{Mo(W)}=\text{O}$
990- 995 cm^{-1}	
935 y 945 cm^{-1}	$\text{W}=\text{O}$
730-740 cm^{-1}	O-W-O
890-900 cm^{-1}	Mo-Co-O
830-840 cm^{-1}	Mo-O
317 cm^{-1}	O-Mo-O
990-995 and 815-820 cm^{-1}	MoO_3
708, 666, 417, 377, 338, 290, 248, 217, 198 y 160 cm^{-1}	
715 cm^{-1} and 435 cm^{-1}	WO_3
990, 970 y 910 cm^{-1}	$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
990, 970 y 910 cm^{-1}	
1020 cm^{-1}	$\text{Mo}=\text{O}$

6.1.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango UV-vis

Las muestras en polvo de los catalizadores de CoMoW/(P)EMS-15 se analizaron en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en Madrid, España con la Dra. Bárbara García Poweleck y el Dr. Rufino Navarro.

Los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-visible para los catalizadores de estado de óxido se presentan en la Figura 17 acompañados con las bandas de deconvolución correspondientes. Además, se resumen los resultados en la Tabla 6.

En todos los espectros se ha identificado una banda muy intensa entre 200 y 350 nm cuya deconvolución denota la presencia de tres bandas: una banda entre 220 y 240 nm correspondiente a la transferencia de carga ligante-metal relacionada con la presencia de iones Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación tetraédrica como en las especies aisladas WO_4^{2-} y MoO_4^{2-} , cuya presencia en catalizadores soportados en sílice ya ha sido reportada (Huirache-Acuña, R. *et al.* 2009)(Huirache-Acuña, R. *et al.* 2012) (Huirache-Acuña, R. *et al.* 2013) (Ross-Medgararden, *et al.* 2007); Jeziorowski *et al.* han atribuido una segunda banda a 290-300 nm. (Jeziorowski, H. & Knoezinger, H. 1979) (Jeziorowski, H. *et al.* 1980) a las transiciones de transferencia de carga de ligante-metal en enlaces Mo-O-Mo presentes en polimolibdatos octaédricos, mientras que a 320-340 nm se ha informado como el correspondiente a la transición de transferencia de carga de ligante-metal desde el O^{2-} - $\text{Mo}^{6+}(\text{W}^{6+})$ en compuestos de coordinación octaédrica tales como polimolibdatos y politungstatos (Huirache-Acuña, R. *et al.* 2009)(Huirache-Acuña, R. *et al.* 2012) (Huirache-Acuña, R. *et al.* 2013) (Barton, D.G. *et al.* 1999) (Williams, C.C., *et al.* 1991); ambos tipos de compuestos se identificaron en el análisis de difracción de rayos X, por lo que estos resultados son consistentes con el hecho de que la estructura de las especies soportadas en condiciones ambientales está gobernada por las interacciones ácido-base entre los metales de transición y el soporte, de modo que la superficie de sílice que tiene una especie ácida tiende a formarse estable en medio ácido, tal como $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{4-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{6-}$ (Jeziorowski, H. *et al.* 1979) (Fournier, M. *et al.* 1989)

(Schoonheydt, R.A. *et al.* 2010).

La presencia de bandas anchas indica que los metales están presentes en agregados de diferentes tamaños. En todas las muestras se observa una cantidad similar de especies octaédricas de molibdeno y tungsteno, excepto para el CoMoW/(1.5P)EMS-15 que muestra una banda más alta correspondiente a estas especies, se obtuvieron resultados similares para el contenido de especies en coordinación tetraédrica, lo que muestra que en este catalizador la interacción metal-soporte es más significativa.

Respecto a la banda a 500-520 nm, se ha informado previamente que corresponde a transiciones de carga en complejos de Co^{2+} con coordinación octaédrica (Han, J.D., *et al.* 1991), y la banda observada entre 565 y 580 nm se ha atribuido en estudios previos a transiciones electrónicas d-d ($4T_{2g}$ a $4A_{2g}$ y $4T_{2g}$ a $4T_{1g}$) en complejos octaédricos presentes en el $\beta\text{-CoMoO}_4$, en el que el cobalto está interactuando con el molibdeno y cuya presencia ya ha sido identificada por difracción de rayos X; se ha observado que este ion octaédrico se sulfura fácilmente para generar especies activas para reacciones de hidrogenación catalítica (Huirache-Acuña, R. *et al.* 2009)(Huirache-Acuña, R. *et al.* 2012) (Huirache-Acuña, R. *et al.* 2013) (Herrera, J. E., *et al.* 2019); sin embargo, en este rango también se ha informado la aparición de transiciones de transferencia de carga para especies de Co^{2+} en coordinación tetraédrica [38], lo que indica la presencia de iones de cobalto que interactúan directamente con el soporte como Co_2SiO_4 , por lo que puede haber pequeñas cantidades de estas especies soportadas en los catalizadores.

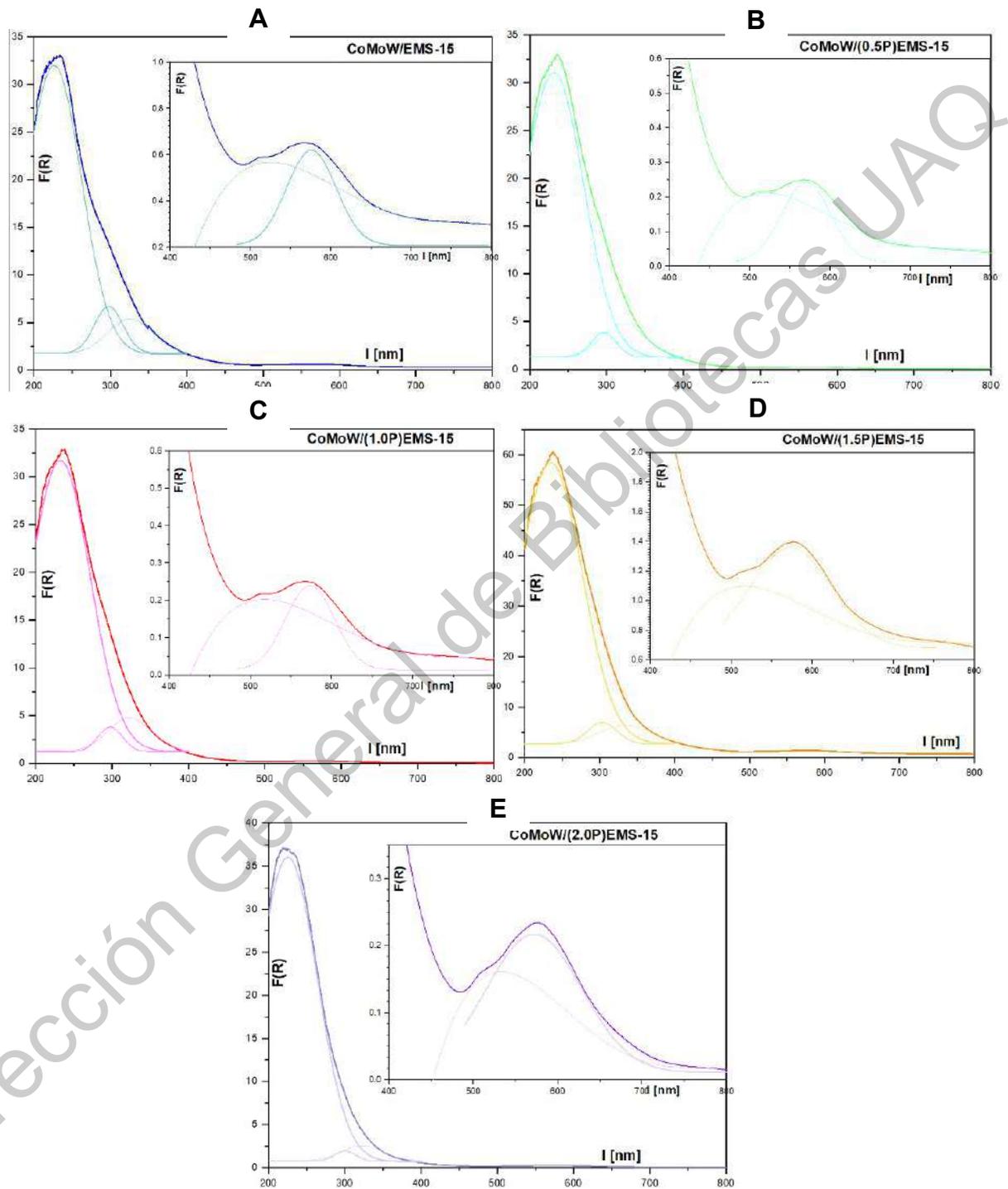


Figura 17. Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis

Tabla 6. Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis.

220 y 240 nm	Mo ⁶⁺ and W ⁶⁺
	WO ₄ ²⁻ and MoO ₄ ²⁻
290-300 nm	Mo-O-Mo
320-340 nm	O ²⁻ to Mo ⁶⁺ (W ⁶⁺)
500-520 nm	Co ²⁺
565 y 580 nm	B-CoMoO ₄

6.1.6 Fluorescencia de rayos X

Las muestras en polvo de los catalizadores de CoMoW/(P)EMS-15 se analizaron en CFATA UNAM Juriquilla con el Dr. Eric Rivera Muñoz y la Dra. Carmen Peza.

El análisis de los catalizadores se realizó mediante Fluorescencia de Rayos-X (FRX). Los espectros de los catalizadores en estado de óxido PRESENTADOS en la Figura 18, han mostrado la presencia de señales características correspondientes a las transiciones electrónicas de los elementos esperados en las muestras (SiO₂, P₂O₅, CoO, MoO₃ y WO₃); la ausencia de la señal correspondiente al carbono es indicativa de la eliminación completa del compuesto polimérico utilizado como agente director para la síntesis de la esponja mesoporosa.

Mediante esta técnica se puede determinar la composición elemental semicuantitativa de las muestras lo cual se reporta en la Tabla 7. Los valores determinados son evidencia de la gran homogeneidad en la distribución de los metales de transición en las muestras y la efectividad del método de impregnación

utilizado para la síntesis de los catalizadores con distribución homogénea de las especies activas. En esta tabla también se puede observar que la composición química es similar para todos los catalizadores y las diferencias entre muestras están en el rango del error experimental de la técnica analítica, a excepción de P_2O_5 que muestra algunas discrepancias. Se puede suponer que hay una carga de metal similar en todos los catalizadores, pero para corroborar los datos de P_2O_5 , se podría realizar un nuevo análisis.

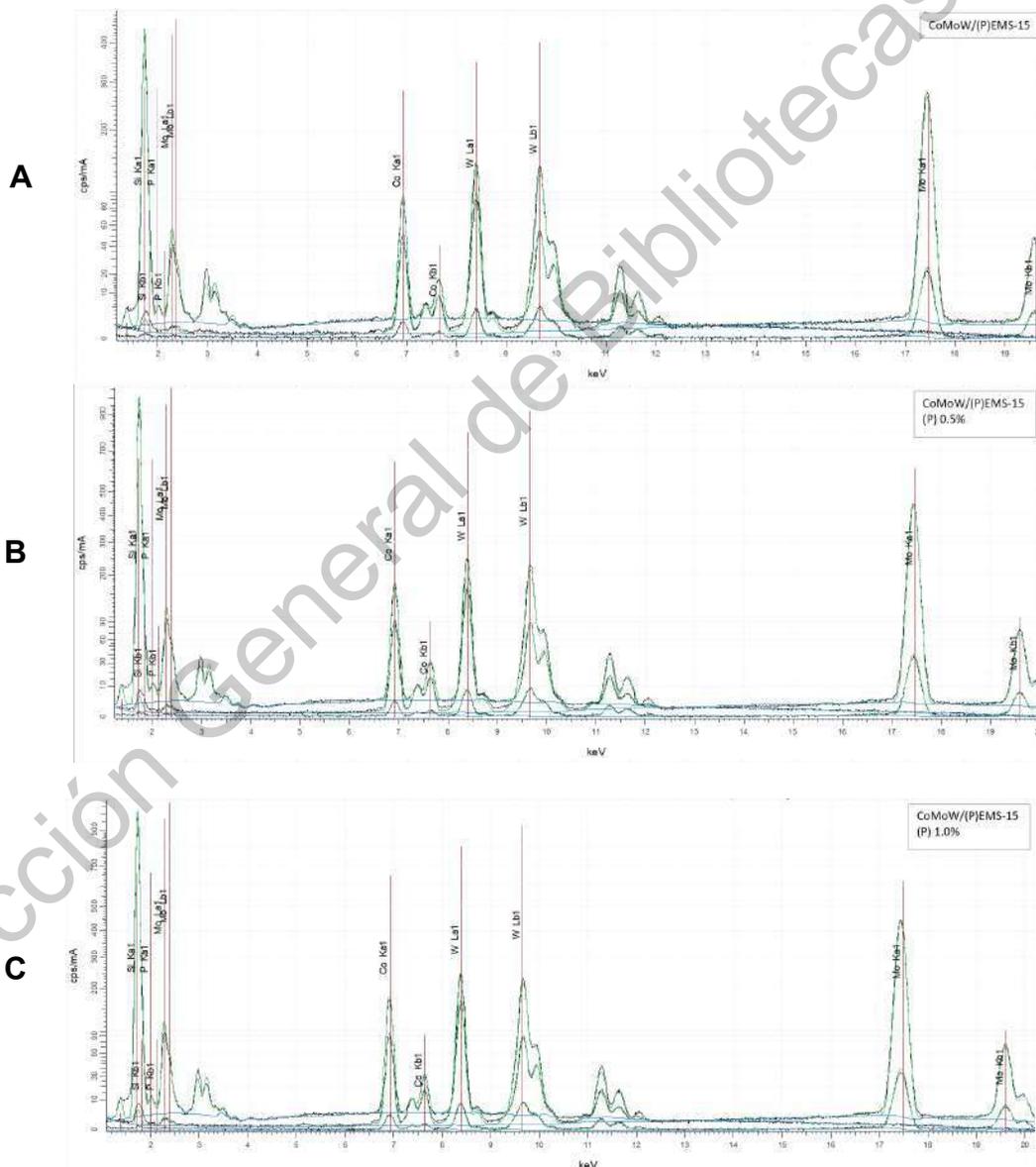


Figura 18. Espectros de Fluorescencia de Rayos-X (FRX)

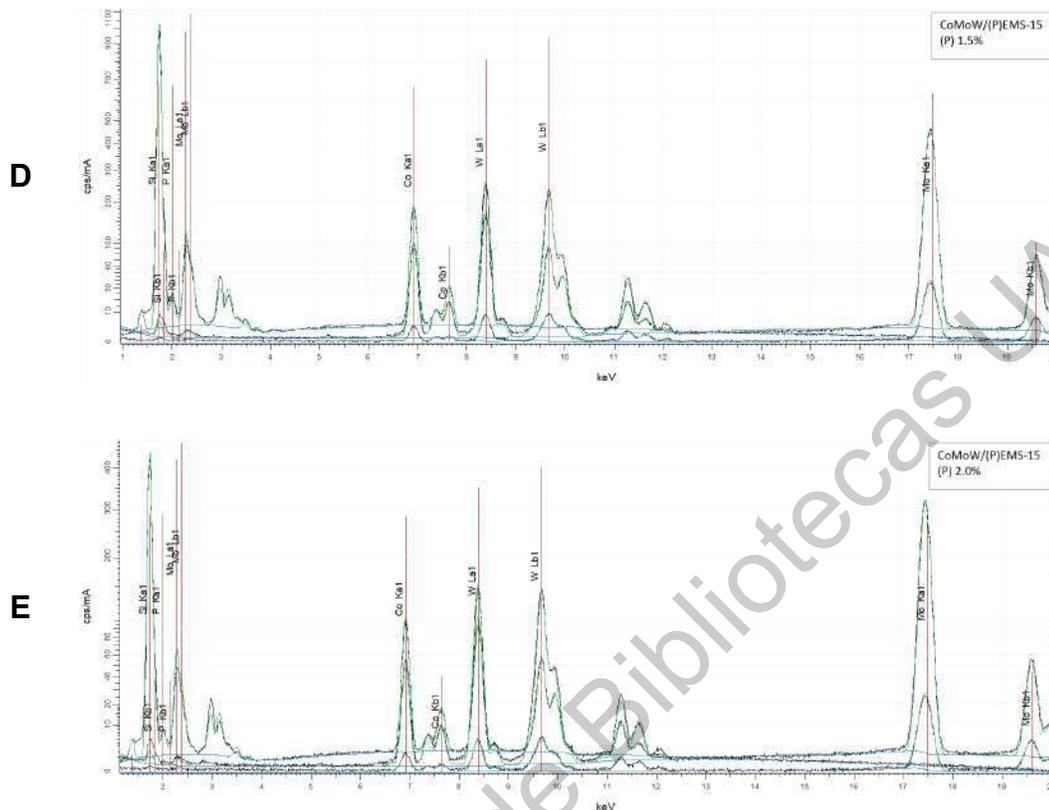


Figura 18. Espectros de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) (continuación)

Tabla 7. Composición elemental de los catalizadores en estado de óxido obtenidos por FRX

Muestra	SiO ₂	P ₂ O ₅	CoO	MoO ₃	WO ₃
CoMoW/EMS-15	80.52	0.16	2.72	6.34	10.26
CoMoW/ (0.5%P)EMS-15	72.85	0.35	3.90	9.00	13.90
CoMoW/ (1.0%P)EMS-15	81.62	0.10	2.21	6.83	9.24
CoMoW/ (1.5%P)EMS-15	72.78	1.47	3.84	8.49	13.42
CoMoW/ (2.0%P)EMS-15	79.76	0.40	2.75	6.94	10.14

6.2 Evaluación de las propiedades catalíticas (HDO)

Se utilizó la reacción de hidrodeseoxigenación (HDO) de m-Cresol, para evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores sulfurados de CoMoW/EMS-15 y CoMoW/(P)EMS-15. Los únicos productos de reacción identificados por cromatografía de gases para todos los catalizadores trimetálicos fueron tolueno y metilciclohexano. El esquema de reacción basado en los resultados obtenidos se muestra en la Figura 19.

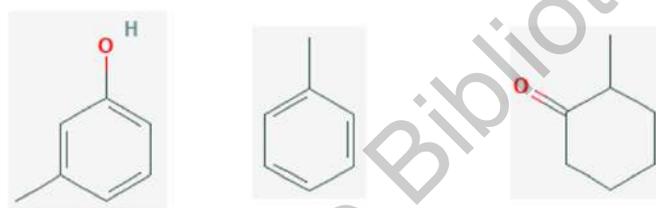


Figura 19. Esquema de reacción para HDO de m-cresol.

En la Figura 20 se exhibe la conversión de m-Cresol y la distribución de los productos obtenidos de la HDO de m-Cresol.

Para todos los catalizadores estudiados, la reacción de hidrodeseoxigenación de m-Cresol se llevó a cabo principalmente a través de la deoxigenación directa, para la formación de tolueno. Se observó la formación de una cantidad muy pequeña de metilciclohexano, indicando que bajo las condiciones de reacción no se favoreció la hidrogenación de tolueno.

Todos los catalizadores presentaron una alta actividad catalítica en la HDO de m-

Cresol y la presencia de fósforo en los catalizadores generó sitios catalíticos con mayor actividad catalítica en comparación con el catalizador sin fósforo. Siendo el catalizador de CoMoW soportado en EMS-15 modificado con 1.0 % en peso de fósforo (P), el que mostró la más alta actividad catalítica.

Los resultados de micro-Raman permiten atribuir la alta actividad de los catalizadores modificados con fósforo, CoMoW/(P)EMS-15, a la presencia de especies de molibdeno y tungsteno en coordinación octaédrica, mostrando una mayor intensidad de las bandas relacionadas con esta especie, en comparación con el catalizador libre de fósforo, indicando que estos catalizadores poseen una alta cantidad de enlaces terminales Mo(W)=O, los cuáles son responsables de la actividad catalítica en la hidroxigenación del m-Cresol (Shetty, M. *et al.* 2015).

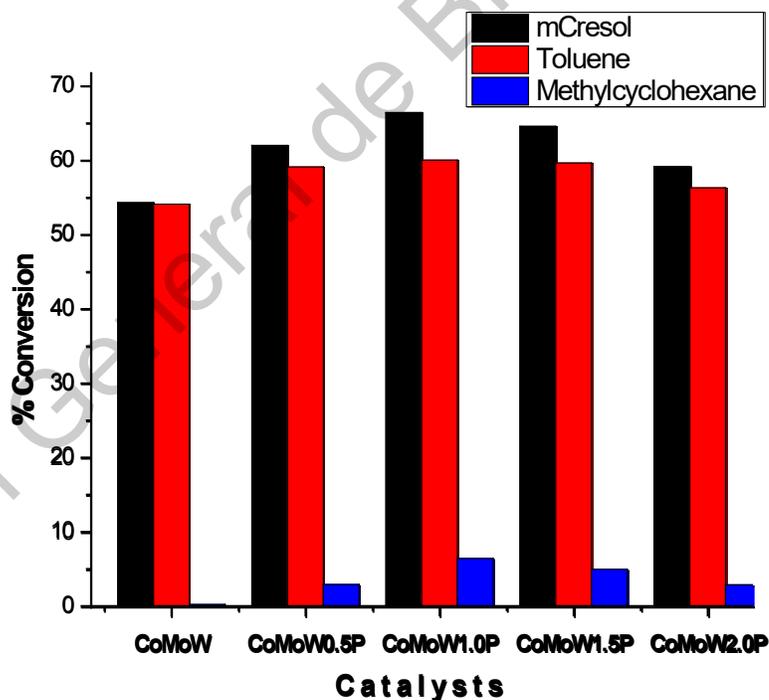


Figura 20. Conversión y distribución de productos obtenidos por HDO a partir de m-Cresol.

7. Conclusiones

En este trabajo se logró sintetizar y caracterizar catalizadores trimetálicos de hidrodesoxigenación con alta eficiencia catalítica a base de sulfuros de CoMoW soportados en una esponja mesoporosa de sílice modificada con fósforo. Se pudo confirmar que el material utilizado como soporte corresponde a una esponja mesoporosa de sílice, por medio de imágenes SEM y TEM, con una morfología en forma de esferas de tamaño altamente uniforme de aproximadamente 3.5 μm de diámetro y se puede apreciar un material altamente poroso, es decir, con una alta cantidad de cavidades con un diámetro entre 20-30 nm y un espesor de pared de aproximadamente 18 nm.

El análisis por Difracción de Rayos-X permitió identificar las reflexiones correspondientes a los óxidos metálicos soportados, que se pueden asignar a las fases Mo_4O_{11} , MoO_3 y $\text{Mo}(0.2)\text{W}(0.8)\text{O}_3$. La baja y amplia intensidad de las reflexiones indica que la mayoría de las especies catalíticas deben estar muy dispersas en las superficies de todos los soportes. También, se pudo observar que el catalizador CoMoW/(1.0P)EMS-15 presentó mejor esta característica, debido a la interacción del soporte con los óxidos metálicos favorecidos por la concentración de fósforo en esta muestra.

Los espectros de Micro Raman obtenidos para los catalizadores en estado oxidado muestran la banda más intensa en el rango de 900-1000 cm^{-1} , debido a su tamaño y posición indica la presencia de varias especies de tungsteno y molibdeno con diferentes simetrías. Además, se pueden identificar en los mismos rangos bandas de baja intensidad correspondiente a varios tipos de polimolibdatos y politungstatos. Por último, se identifican a 510 cm^{-1} y 200-300 cm^{-1} especies aisladas de dioxo de molibdeno y tungsteno.

En los espectros de Reflectancia Difusa en el rango UV-vis se han identificado una banda muy intensa entre 200 y 350 nm cuya deconvolución denota la presencia de

tres bandas: una banda entre 220 y 240 nm correspondiente a la transferencia de carga ligante-metal relacionada con la presencia de iones Mo^{6+} y W^{6+} en coordinación tetraédrica como en las especies aisladas WO_4^{2-} y MoO_4^{2-} . También, se observa a 320-340 nm la transición de transferencia de carga de ligante-metal desde el O^{2-} - $\text{Mo}^{6+}(\text{W}^{6+})$ en compuestos de coordinación octaédrica tales como polimolibdatos y politungstos. Estos resultados son consistentes con el hecho de que la estructura de las especies soportadas en condiciones ambientales está gobernada por las interacciones ácido-base entre los metales de transición y el soporte, de modo que la superficie de sílice que tiene una especie ácida tiende a formarse estable en medio ácido. Por último, la presencia de bandas anchas indica que los metales están presentes en diferentes tamaños. En todas las muestras se observa una cantidad similar de especies octaédricas de molibdeno y tungsteno, excepto para el CoMoW/(1.0P)EMS-15 que muestra una banda más alta correspondiente a estas especies. Se obtuvieron resultados similares para el contenido de especies en coordinación tetraédrica, lo que indica que en este catalizador la interacción metal-soporte es más significativa.

El análisis mediante Fluorescencia de Rayos-X (FRX) mostró la presencia de señales características correspondientes a las transiciones electrónicas de los elementos esperados en las muestras (Si, P, Co, Mo y W). Se puede notar que los valores determinados experimentalmente son cercanos a los establecidos teóricamente, lo cual es evidencia de la gran homogeneidad en la distribución de los metales de transición en las muestras y la efectividad del método de impregnación utilizado para la síntesis de los catalizadores.

Respecto a la actividad catalítica, todos los catalizadores presentaron una alta actividad catalítica en la HDO de m-Cresol y la presencia de fósforo en los catalizadores generó sitios catalíticos con mayor eficiencia catalítica.

El uso de la esponja mesoporosa de sílice como soporte para materiales catalíticos muestra ventajas en la preparación de catalizadores trimetálicos basados en

metales de transición sulfurados. Esta mejora se atribuye a la presencia de las estructuras mesoporosas del material, que tiene un efecto positivo sobre los procesos de difusión de los precursores de las fases activas sobre el soporte, lo que promueve una mayor formación de fases deseables, también la esponja mesoporosa de sílice tienen dimensiones de poro adecuadas para la difusión de los reactivos y los productos que inhiben las limitaciones externas de transferencia de masa; dichas características dan como resultado una mayor actividad catalítica para la reacción de HDO de m-cresol, incluso más que la de los catalizadores comerciales actuales. Se ha visto que la mejora en la actividad también está relacionada con la etapa del proceso de síntesis en la que se realiza la mezcla, esto sugiere que la mayor actividad resulta de diferentes niveles de interacción electrónica y química entre los precursores y el material de soporte.

Las perspectivas de este trabajo de investigación son:

- Espectroscopía foto-electrónica de Rayos-X (XPS): para determinar la composición de los metales de Co, Mo y W, así como la de S, expuestos en la superficie de los soportes. Para relacionarlo con su eficiencia catalítica en la HDO de m-Cresol.
- Calorimetría de barrido diferencial (DSC): para conocer la estabilidad térmica de las especies catalíticas en la superficie de los soportes.
- Tiempo prolongado en la reacción de HDO de m-Cresol: para determinar la estabilidad catalítica de los diferentes catalizadores.
- Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco de (TPD-NH₃): para determinar la acidez superficial de los soportes, (P)EMS-15.

8. Referencias

Aboites, J., Domínguez, J., Beltrán, T. (2014). La tríada innovadora: investigación y desarrollo en catálisis: la experiencia del Instituto Mexicano del Petróleo. IMP.

Adjaye, J.D. and Bakhshi, N.N. (1995) Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways. *Biomass and Bioenergy*. 8(3): p. 131-149.

Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 12(9), 1493.

Atanasova, P., Halachev, T., Uchytíl, J., & Kraus, M. (1988). Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel—molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity. *Applied Catalysis*, 38(2), 235–240.

Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L., & Iglesia, E. (1999). Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(4).

Bauer, L.J., Boldingh, E.P. (2009). Use of supported mixed metal sulfides as catalysts for hydrotreating biorenewable feeds. UOP LLC, USA. p. 7pp.

Brown, F. R., L. E. Makovsky, L.E. (1977) Raman spectra of a cobalt oxide-molybdenum oxide supported catalyst, *Appl. Spectrosc.* 31, 44–46

Busca, G. (2002). Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(5), 348–358.

Caceres, C. V., Fierro, J. L. G., Blanco, M. N., & Thomas, H. J. (1984). Influence of the preparation conditions on the surface properties of HDS catalysts. *Applied*

Catalysis, 10(3), 333–346.

Carballo, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. ISBN 9587012070.

Demirbas, A. (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*, 86, S108–S117.

Duan, P., & Savage, P. E. (2011). Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water. *Bioresource Technology*, 102(2), 1899–1906.

Elliott, D. C., & Oasmaa, A. (1991). Catalytic hydrotreating of black liquor oils. *Energy & Fuels*, 5(1), 102–109.

Elliott, D. C., Baker, E. G., Piskorz, J., Scott, D. S., & Solantausta, Y. (1988). Production of liquid hydrocarbon fuels from peat. *Energy & Fuels*, 2(2), 234–235.

Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (1999). *Preparation of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH.

Fechete, I., Wang, Y., & Védrine, J. C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 189(1), 2–27.

Fisk, C. A., Morgan, T., Ji, Y., Crocker, M., Crofcheck, C., & Lewis, S. A. (2009). Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 358(2), 150–156.

Fitz, C. W., & Rase, H. F. (1983). Effects of phosphorus on nickel-molybdenum hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals content. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22(1), 40–44.

Fournier, M., Luois, C., Che, M., Chaquin, P., Masure, D.J., (1989).

Polyoxometallates as models for oxide catalysts Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. *Journal of Catalysis*, 119(2), 400–414.

Furimsky, E. (2000). Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 199(2), 147–190. doi:10.1016/s0926-860x(99)00555-4

Gevert, B. S., Otterstedt, J.-E., & Massoth, F. E. (1987). Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols. *Applied Catalysis*, 31(1), 119–131.

Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B., & Cabeza, L. F. (2010). State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 31–55.

Gutierrez, A., Kaila, R. K., Honkela, M. L., Slioor, R., & Krause, A. O. I. (2009). Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 147(3-4), 239–246.

Hagen, J. (1999). *Industrial Catalysis, a practical approach*. Wiley-Vch. Federal Republic of Germany: 4-8, 302.

Han, J. D., & Woo, S. I. (1991). UV/VIS diffuse reflectance spectroscopic (DRS) study of cobalt-containing Y zeolites dehydrated at elevated temperatures. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 8(4), 235–239

Hardcastle, F. D., & Wachs, I. E. (1990). Determination of molybdenum-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 21(10), 683–691.

Hardcastle, F. D., & Wachs, I. E. (1995). Raman spectroscopy of bismuth

tungstates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(6), 407–412.

He, Z. and Wang, X. (2012). Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*. p. 28-52.

Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72.

Herrera-Ramirez, J. M., Perez-Bustamante, R., & Aguilar-Elguezabal, A. (2019). An Overview of the Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes. *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, 47–75

Hirth, T. (2009). Introduction to Chemicals from Biomass. *Wiley Series in Renewable Resources*. Herausgegeben von James Clark und Fabien Deswarte. *Angewandte Chemie*, 121(48), 9186–9187.

Hu, H., & Wachs, I. E. (1995). Catalytic Properties of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: In Situ Raman and Methanol Oxidation Studies. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27), 10911–10922.

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098.

Huirache-Acuña, R., Nava, R., Peza-Ledesma, C., Lara-Romero, J., Alonso-Núñez, G., Pawelec, B., & Rivera-Muñoz, E. (2013). SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review. *Materials*, 6(9), 4139–4167.

Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Loricera, C. V., Rivera-Muñoz, E. M., Nava, R., Torres, B., & Fierro, J. L. G. (2012). Comparison of the morphology and HDS

activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 473–485.

Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E., Nava, R., Espino, J., & Fierro, J. L. G. (2009). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2), 168–184.

Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Demuth, D. G., Feng, P., Gier, T. E., Chmelka, B. F. (1994). Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. *Chemistry of Materials*, 6(8), 1176–1191.

Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., ... Stucky, G. D. (1994). Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 368(6469), 317–321.

Jezirowski, H., & Knoezinger, H. (1979). Raman and ultraviolet spectroscopic characterization of molybdena on alumina catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(9), 1166–1173.

Jezirowski, H., Knoezinger, H., Grange, P., & Gajardo, P. (1980). Raman spectra of cobalt molybdenum oxide supported on silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(14), 1825–1829.

Joshi, N., & Lawal, A. (2012). Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. *Chemical Engineering Science*, 74, 1–8.

Lange, J.-P. (2007). Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1(1), 39–48.

Laurent, E., & Delmon, B. (1993). Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided cobalt-

molybdenum/.gamma.-alumina and nickel-molybdenum/.gamma.-alumina catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(11), 2516–2524.

Lewis, J., & Kydd, R. (1992). The MoO₃-Al₂O₃ interaction: Influence of phosphorus on MoO₃ impregnation and reactivity in thiophene HDS. *Journal of Catalysis*, 136(2), 478–486.

Liu, X., An, W., Turner, C. H., & Resasco, D. E. (2018). Hydrodeoxygenation of m-cresol over bimetallic NiFe alloys: Kinetics and thermodynamics insight into reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, 359, 272–286.

López-Mendoza, M. A., Nava, R., Peza-Ledesma, C., Millán-Malo, B., Huirache-Acuña, R., Skewes, P., & Rivera-Muñoz, E. M. (2016). Characterization and catalytic performance of Co-Mo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed. *Catalysis Today*, 271, 114–126.

McCall, M.J., Brandvold, T.A., & Elliott, D.C. (2009). Fuel and fuel blending components from biomass derived pyrolysis oil. United States.

Oasmaa, A., & Czernik, S. (1999). Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy & Fuels*, 13(4), 914–921.

Ross-Medgaarden, E. I., & Wachs, I. E. (2007). Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV–vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(41), 15089–15099.

Schmidt, H. K., Geiter, E., Mennig, M., Krug, H., Becker, C., & Winkler, R.-P. (1998). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13(1/3), 397–404.

Schoonheydt, R. A. (2010). UV-VIS-NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 5051-5066.

Sharifzadeh, M., Richard, C. J., Liu, K., Hellgardt, K., Chadwick, D., & Shah, N. (2015). An integrated process for biomass pyrolysis oil upgrading: A synergistic approach. *Biomass and Bioenergy*, 76, 108–117.

Shetty, M., Murugappan, K., Prasomsri, T., Green, W. H., & Román-Leshkov, Y. (2015). Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol. *Journal of Catalysis*, 331, 86–97.

Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L., & Oasmaa, A. (1998). Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, 14(2), 103–113.

Suriñach, S., Baro, M.D., Bordans, S., Clavaguera, N., Clavaguera-Mora, M.T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *CERAM* 31: 11-17.

Wan, H., Chaudhari, R. V., & Subramaniam, B. (2012). Catalytic Hydroprocessing of p-Cresol: Metal, Solvent and Mass-Transfer Effects. *Topics in Catalysis*, 55(3-4), 129–139.

Wang, H., Ruan, H., Pei, H., Wang, H., Chen, X., Tucker, M. P., ... Yang, B. (2015). Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation. *Green Chemistry*, 17(12), 5131–5135.

Wang, J.-J., Chang, J., & Fan, J. (2010). Upgrading of Bio-oil by Catalytic Esterification and Determination of Acid Number for Evaluating Esterification Degree. *Energy & Fuels*, 24(5), 3251–3255.

Weber, R. (1995). Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. *Journal of Catalysis*, 151(2), 470–474.

Williams, C. C., Ekerdt, J. G., Jehng, J. M., Hardcastle, F. D., Turek, A. M., & Wachs, I. E. (1991). A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of silica-supported molybdenum oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(22), 8781–8791.

Xu, D., Li, W., Duan, H., Ge, Q., Xu, H. (2005). Reaction performance and characterization of CO/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst promoted with Pt, Pd and Ru. *Catalysis Letters*, 102, 229-235.

Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48(1), 87–92.

Zhang, S., Yan, Y., Li, T., & Ren, Z. (2005). Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology*, 96(5), 545–550.