





# UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y  
TECNOLOGÍA

Departamento de tecnología química y energética, tecnología química  
y ambiental y tecnología mecánica y química analítica.



## **“Hidrodesoxigenación catalítica de bio-oils de pirólisis sobre fosfuros metálicos soportados”**

MEMORIA

que presenta

**Antonio Miguel Berenguer Ruiz**

para optar al grado de

Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos

**Madrid, 2017**



**D. DAVID P. SERRANO GRANADOS**, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos, y Director y Jefe de la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía,

Y

**Dña. PATRICIA PIZARRO DE ORO**, Profesora Contratada en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos, e Investigadora Asociada en la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía,

**CERTIFICAN:**

Que el presente trabajo de investigación, titulado: "***Hidrodesoxigenación catalítica de bio-oils de pirólisis sobre fosfuros metálicos soportados***" constituye la memoria que presenta el ingeniero químico **D. Antonio Miguel Berenguer Ruiz** para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos, y que ha sido realizado en los laboratorios de la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 24 de Abril de 2017.

Fdo.: D. David P. Serrano Granados

Fdo.: Dña. Patricia Pizarro de Oro



*“La vida no se ha hecho para comprenderla  
sino para vivirla”*

*Jorge Santayana*





## *Agradecimientos*

Una tesis doctoral es un trabajo que no sólo es fruto del esfuerzo personal del doctorando, sino que necesita la ayuda de muchas personas, tanto en lo profesional como, no menos importante, en lo personal. En las siguientes líneas quiero mostrar mi agradecimiento a todas esas personas que de una forma u otra han formado parte de este largo viaje.

En primer lugar quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a David Serrano por concederme la oportunidad hace cuatro años de realizar esta Tesis Doctoral bajo su dirección. Gracias por el tiempo dedicado, el apoyo recibido y por todos esos buenos consejos. A Patricia Pizarro, codirectora de esta Tesis, por su dedicación, por su confianza, por todos los conocimientos que me ha aportado y porque, aun siendo una de las personas más ocupadas y con más trabajo que conozco, siempre ha estado ahí para ayudarme con cualquier problema. A Inés Moreno por su implicación y esfuerzo, así como por los ánimos y la actitud positiva que siempre ha mostrado. Sin vuestra ayuda esta Tesis no hubiera sido posible.

A su vez, me gustaría dar las gracias a Juan Coronado, por su inestimable ayuda, por sus buenos consejos y por todos los conocimientos que me ha aportado a lo largo de estos últimos años.

De igual forma, me gustaría destacar la labor llevada a cabo por los técnicos de laboratorio que han realizado gran parte de los ensayos de caracterización de la presente investigación. Por ello, muchas gracias María Eugenia, Laura y Fernando por vuestra ayuda, consejos y dedicación.

Quisiera expresar mi gratitud a toda la unidad de procesos termoquímicos, “los termos”, por la infinidad de momentos dentro y fuera de IMDEA. A Victor, Celaya, Sankar y Prabhas por vuestra ayuda y consejos. A Cristina, Ali, Laura Collado, Javi Formo y “Mítico Alfon” por acogerme en vuestra familia hace cuatro años y por todas esas experiencias que hemos pasado juntos, hasta una boda. A Hector el “enorme”, D-Sastre, Sergio “el bicho”, Santi “2015”, J. Marcos, Eva y a las fotoactivadas Patri, Alba, Carmen y Elena por vuestra ayuda en los últimos años, por hacerme esta última etapa mucho más fácil, por las risas, por los buenos momentos en el laboratorio, por aguantar mi humor andaluz y por todo lo que no se puede contar aquí.

Por supuesto no me puedo olvidar de toda la familia IMDEANA, en especial, Mario, Pedro, Espe, Zaira, Tadgh, Barry, Ascensor, Escalera, Tohkir, Jorn, Pablo, P. Poroso, Sergio “el portuges”, Alfredo,

Marie, Santi Bio, Merchi, Chema, Cleisi, Paula, David, Jaisemberg, Nachete, Girum... y muchos más, sin vosotros esta etapa de mi vida no habría sido lo mismo, muchas gracias.

Thanks to Profesor Karen Wilson, Dr. James Bennett and the EBRI staff for their support, experience and help. It was a pleasure for me to share those three months, and to learn a bit more about the British culture.

Tampoco me quiero olvidar de mis amigos, especialmente de Coti, Sabri y Arcas. Gracias por aguantarme todos estos años y ,aunque últimamente nos vemos poco, cada momento que paso con vosotros es único.

Por supuesto, dar el mayor de los agradecimientos a toda mi familia, mi madre, mi padre, mi hermano, abuelos, tíos y primos, sin vuestra ayuda, apoyo incondicional y comprensión nada de esto hubiera sido posible. Una gran parte de esta tesis os pertenece. Os quiero a todos.

Por último, pero no menos importante, dar las gracias a Lara, mi apoyo más importante en estos últimos años. Gracias por estar ahí siempre tanto en los malos como en los buenos momentos, por aguantarme (puesto que no es fácil), por tus consejos, por compartir tu vida conmigo y por muchas más cosas que nos quedan por vivir. Un millón de gracias.

# TRABAJOS CIENTÍFICOS DESARROLLADOS COMO PRODUCTOS DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

## Artículos publicados en revistas científicas:

- ❖ T.M. Sankaranarayanan, **A. Berenguer**, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano, P. Pizarro, *Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties*. Catalysis Today, 2015, 243, 163–172.
- ❖ **A. Berenguer**, T.M. Sankaranarayanan, G. Gómez, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Evaluation of transition metal phosphides supported on ordered mesoporous materials as catalysts for phenol hydrodeoxygenation*. Green Chemistry, 2016, 18, 1938-1941.

## Artículos en preparación:

- ❖ **A. Berenguer**, C. Ochoa-Hernández, M. Linares, I. Moreno, J. M. Coronado, D. P. Serrano, P. Pizarro, *Phenol hydrodeoxygenation for bio-oil upgrading over metal phosphides supported on hierarchical zeolites*.
- ❖ T.M. Sankaranarayanan, M. Kreider, **A. Berenguer**, I. Moreno, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Molecular Interactions during Hydrodeoxygenation of Guaiacol and Propionic Acid Blends over Ni-Supported Catalysts*.
- ❖ **A. Berenguer**, J. A. Bennett, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, K. Wilson, D. P. Serrano, *Influence of nickel phosphide loading over hierarchical ZSM-5 in m-cresol catalytic hydrodeoxygenation*.

## Contribuciones a congresos:

- ❖ **A. Berenguer**, S. Gutiérrez, I. Moreno, T.M. Sankaranarayanan, C. Ochoa-Hernández, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Hydrodeoxygenation over supported nickel phosphide catalysts for pyrolysis bio-oils upgrading*, 7th FEZA conference: “ The zeolites materiales with engineered properties”, Sofía (Bulgaria), 2017. Oral
- ❖ **A. Berenguer**, J. A. Bennett, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, K. Wilson, D. P. Serrano, *Influence of nickel phosphide loading over hierarchical ZSM-5 in m-cresol catalytic hydrodeoxygenation*, 7<sup>th</sup> Czech-Italian-Spanish Symposium on Catalysis, Třešť (República Checa), 2017. Oral
- ❖ T. M. Sankaranarayanan, M. Kreider, **A. Berenguer**, I. Moreno, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Hydrodeoxygenation of Guaiacol and Propionic Acid Blends as Bio-oil Model over Ni-Supported Catalysts*, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC ), Madrid (España), 2016. Póster.
- ❖ S. Gutiérrez, I. Moreno, **A. Berenguer**, J. Přeč, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, J. M. Coronado, J. Čejka, D. P. Serrano, *Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds Over Ni<sub>2</sub>P Supported on 2D ZSM-5 Zeolites*, VI. International workshop on layered materiales, Kutná Hora (República Checa), 2016. Oral
- ❖ **A. Berenguer**, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Hidrodeseoxigenación catalítica (HDO) de fenol y guayacol sobre fosfuros metálicos soportados*, CICAT 2016: XXV Congreso iberoamericano de catálisis, Montevideo (Uruguay), 2016. Oral
- ❖ **A. Berenguer**, I. Moreno, T.M. Sankaranarayanan, M. Linares, C. Ochoa-Hernández, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Phenol hydrodeoxygenation for bio-oil upgrading over metal phosphides supported on hierarchical zeolites*, 18<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Rio de Janeiro (Brasil), 2016. Oral
- ❖ S. Gutiérrez, I. Moreno, **A. Berenguer**, J. Prech, C. Ochoa-Hernández, J. Čejka, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Hidrodeseoxigenación catalítica (HDO) de guayacol sobre catalizadores de Ni<sub>2</sub>P soportado sobre zeolitas de distinta dimensionalidad*, II Encuentro de jóvenes investigadores de la SECAT, Ciudad Real (España), 2016. Póster.
- ❖ S. Gutiérrez, I. Moreno, **A. Berenguer**, J. Prech, C. Ochoa-Hernández, J. Čejka, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Ni<sub>2</sub>P*

*supported on zeolites with different dimensionality*, Biomass resources for renewable energy production workshop (RESTOENE-2), Móstoles (España), 2016. Póster.

- ❖ **A. Berenguer**, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Hidrodesoxigenación catalítica (HDO) de fenol y guayacol sobre fosfuros metálicos soportados*, SECAT'15: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores, Barcelona (España), 2015. Oral.
- ❖ **A. Berenguer**, C. Ochoa-Hernández, Y. Yang, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Synthesis of catalysts based on supported transition metal phosphides for phenol hydrodeoxygenation*, Emerging technologies for chemicals and fuels production workshop (EMTECH), Gante (Bélgica), 2014, Oral.
- ❖ **A. Berenguer**, C. Ochoa-Hernández, Y. Yang, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Synthesis of catalysts based on supported transition metal phosphides for phenol hydrodeoxygenation*, Summer school of catalysis of biomass, Praga (República Checa), 2014. Póster.
- ❖ **A. Berenguer**, Y. Yang, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serrano, *HDO catalysts based on supported transition metal phosphides*, School of Molecular sieves of catalysis, Praga (República Checa), 2014. Oral.



---

***ÍNDICE***

<b>1. RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>11</b>
2.1. ESCENARIO ENERGÉTICO ACTUAL .....	13
2.2. APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LA BIOMASA .....	15
2.3. CONVERSIÓN DE LA BIOMASA EN BIOCOMBUSTIBLES.....	18
2.3.1. Rutas termoquímicas para la producción de biocombustibles de 2ª generación .....	21
A) Gasificación .....	21
B) Licuefacción.....	22
C) Pirólisis .....	22
2.4. OBTENCIÓN DE BIO-OILS: PIRÓLISIS RÁPIDA.....	24
2.5. REFINO DE BIO-OILS DE PIRÓLISIS .....	28
2.5.1. Craqueo catalítico sobre catalizadores ácidos.....	28
2.5.2. Reacciones de condensación catalíticas .....	30
2.5.3. Hidrotratamiento: hidrodesoxigenación catalítica (HDO) .....	31
2.6. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE BIO-OILS .....	33
2.6.1. Catalizadores basados en sulfuros metálicos .....	34
2.6.2. Catalizadores basados en metales nobles y de transición .....	35
2.6.3. Catalizadores basados en nitruros metálicos.....	37
2.6.4. Catalizadores basados en fosfuros metálicos .....	38
2.6.5. Materiales utilizados como soportes catalíticos en las reacciones de HDO.....	40
2.7. MATERIALES ZEOLÍTICOS .....	42
2.7.1. Zeolita Beta.....	45
2.7.2. Zeolita ZSM-5 .....	45

---

2.7.3. Zeolitas de porosidad jerarquizada .....	46
2.8. MATERIALES MESOPOROS Y ORDENADOS .....	48
2.8.1. Materiales mesoporosos y ordenados sintetizados mediante “Endo-nanomoldeo” .....	48
2.8.2. Materiales mesoestructurados sintetizados mediante “Exo-nanomoldeo”. Carbones tipo CMK.....	51
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>53</b>
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>57</b>
4.1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS .....	59
4.1.1. Síntesis de catalizadores .....	59
4.1.2. Catalizadores comerciales.....	60
4.1.3. Reactivos empleados en técnicas de caracterización .....	60
4.1.4. Ensayos catalíticos y análisis de productos.....	61
4.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES .....	62
4.2.1. Preparación de materiales mesoporosos .....	62
A) Síntesis del material mesoestructurado Al-SBA-15 .....	62
B) Síntesis de carbón mesoestructurado tipo CMK-3 .....	63
C) Síntesis de alúmina mesoporosa ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	65
4.2.2. Materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada .....	65
A) Síntesis de zeolita ZSM-5 con porosidad jerarquizada .....	65
B) Síntesis de zeolita Beta con porosidad jerarquizada.....	67
4.2.3. Incorporación de la fase activa de fosfuros metálicos .....	68
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS .....	69
4.3.1. Adsorción-desorción de gases. ....	69
A) Adsorción-desorción de nitrógeno .....	70
B) Adsorción-desorción de argón .....	71



4.3.2.	Difracción de rayos X (DRX) .....	74
4.3.3.	Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) .....	76
4.3.4.	Microscopía de transmisión de electrones (TEM) .....	76
4.3.5.	Reducción térmica programada de hidrógeno (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	77
4.3.6.	Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	79
4.3.7.	Desorción térmica programada de hidrógeno (TPD-H <sub>2</sub> ).....	80
4.3.8.	Análisis termogravimétrico (ATG) acoplado a espectrómetro de masas .....	81
4.3.9.	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) .....	83
4.3.10.	Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN) .....	84
4.4.	ENSAYOS CATALÍTICOS DE HIDRODESOXIGENACIÓN.....	85
4.4.1.	Componentes de la instalación experimental.....	85
4.4.2.	Procedimiento experimental .....	87
4.4.3.	Análisis de los productos de reacción .....	88
4.4.4.	Parámetros de evaluación de la actividad catalítica .....	93
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>95</b>
5.1.	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE FOSFUFOS METÁLICOS SOPORTADOS EN LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS MODELO DEL BIO-OIL.....	97
5.1.1.	Comparación de catalizadores mesoporosos impregnados con fosfufos metálicos en la reacción HDO de fenol .....	97
A)	Caracterización de los catalizadores .....	98
B)	Actividad catalítica en la reacción HDO de fenol .....	111
C)	Conclusiones .....	124
5.1.2.	Comparación de catalizadores zeolíticos de porosidad jerarquizada impregnados con fosfufos metálicos en la reacción HDO de fenol .....	125
A)	Caracterización de los catalizadores .....	126

---

B)	Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDO de fenol.....	140
C)	Conclusiones .....	151
5.1.3.	Evaluación de los sistemas catalíticos seleccionados en la reacción de hidrodesoxigenación de guayacol.....	153
A)	Resultados catalíticos obtenidos en la reacción HDO de guayacol.....	153
B)	Conclusiones .....	163
5.2.	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA CATALÍTICO Ni-P/h-ZSM-5....	164
5.2.1.	Estudio de la utilización de etanol como co-disolvente .....	164
A)	Caracterización de los catalizadores .....	165
B)	Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDO de guayacol .....	172
C)	Conclusiones .....	177
5.2.2.	Modificación de la concentración de fase activa .....	178
A)	Caracterización de los catalizadores .....	178
B)	Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDO de m-cresol.....	188
C)	Conclusiones .....	194
5.3.	HIDRODESOXIGENACIÓN DEL BIO-OIL REAL DE PIRÓLISIS SOBRE Ni-P/h-ZSM-5 .....	195
A)	Conclusiones .....	206
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>207</b>
<b>7.</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>211</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>215</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>.....</b>	<b>237</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>.....</b>	<b>241</b>





# 1. RESUMEN

---



La presente Tesis Doctoral ha sido desarrollada en los laboratorios de investigación de la Unidad de Procesos Termoquímicos del instituto IMDEA Energía dentro de la línea de investigación denominada “Producción de combustibles sostenibles”. Asimismo, el trabajo de investigación descrito en la presente memoria se enmarca dentro del proyecto LIGCATUP: “Desarrollo de nuevos sistemas catalíticos para la producción de biocombustibles de 2ª generación mediante procesos de desoxigenación de la biomasa lignocelulósica” (Ref.: ENE2011-29643-C02-01) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. El objetivo general de este proyecto es el desarrollo de procesos catalíticos para la producción de biocombustibles sostenibles.

A pesar de los esfuerzos y los avances centrados en el desarrollo de fuentes de energías renovables, actualmente más de un 85 % del consumo mundial de energía procede de combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Como consecuencia, se produce la liberación de elevadas cantidades de gases de efecto invernadero de origen antropogénico que se acumulan en la atmósfera y conducen al aumento del calentamiento global.

Los esfuerzos de la Unión Europea (UE) para hacer frente al cambio climático, se enmarcan dentro de la Estrategia Europea 2020. Entre los objetivos principales cabe destacar el conocido como “20/20/20” que fija reducir un 20 % las emisiones de gases de efecto invernadero con respecto a 1990, un aumento de la eficiencia energética y una cuota del 20 % de energía procedente de energías renovables. En dicha estrategia se plantea como objetivo conseguir además una penetración del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el sector transporte, principalmente biocarburantes, para el año 2020. En este sentido, el 96 % de la energía consumida en dicho sector procede todavía del petróleo, por lo que el transporte se posiciona como una de las principales fuentes de emisión de GEI. Por lo tanto, se considera que los biocombustibles pueden presentar un papel fundamental a la hora de reducir la contribución del sector transporte al calentamiento global y la elevada dependencia de los derivados del petróleo.

Se denominan biocombustibles de primera generación a aquellos que proceden de cultivos energéticos. El principal inconveniente de estos biocarburantes reside en la utilización de materias primas que compiten con la alimentación del ser humano. En este contexto, surgen como alternativa los biocombustibles de 2ª generación, los cuales provienen de fuentes no alimentarias como materiales lignocelulósicos, plantas oleaginosas no destinadas a la alimentación humana y desechos de aceites vegetales.

En el caso de la biomasa lignocelulósica, una de las alternativas más prometedoras para llevar a cabo la producción de biocombustibles de segunda generación es la pirólisis rápida. Éste es un proceso de descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno a elevadas temperaturas, en el cual se obtiene una fracción líquida denominada bio-oil. Dicho bio-oil presenta una serie de limitaciones para su aplicación directa como combustible en el sector transporte, como son elevada viscosidad, inestabilidad térmica, corrosividad y bajo poder calorífico, derivadas de su alto contenido en oxígeno. Por este motivo es necesario un proceso de mejora del bio-oil de pirólisis con el fin de obtener biocombustibles con propiedades similares a los combustibles convencionales. En este sentido, una de las rutas más estudiadas en los últimos años para reducir el contenido en oxígeno del bio-oil es la hidroxigenación catalítica, en la cual, mediante elevadas presiones de hidrógeno, moderadas temperaturas de reacción y en presencia de un catalizador, el oxígeno puede ser eliminado en forma de agua.

Los primeros catalizadores estudiados para el proceso de HDO han sido los basados en sulfuros metálicos soportados sobre alúmina, tradicionalmente utilizados en las reacciones de hidrotratamiento en la industria del petróleo para eliminar el azufre y el nitrógeno. Sin embargo, estos materiales necesitan la adición continua de azufre en la alimentación para mantener el catalizador en su forma activa (sulfurada), lo que conduce a una contaminación en el producto final. Este hecho, junto a la baja estabilidad de la alúmina en presencia de agua, limitan su uso en procesos de hidroxigenación. Como alternativa, también se han empleado, en este tipo de procesos, catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt, Ru, etc...) soportados. Dichos catalizadores, aunque son muy activos, presenta limitaciones asociadas a su elevado coste, alto consumo de H<sub>2</sub> y fácil desactivación, lo que hace necesario que se sigan buscando sistemas catalíticos alternativos. En este sentido, en los últimos años, los fosfuros metálicos se han propuesto como opción en las reacciones de HDO de bio-oil debido a los excelentes resultados que han mostrado en reacciones de hidrosulfuración e hidrosnitrogenación llevadas a cabo en la industria del petróleo, a su bajo coste y al menor consumo de hidrógeno.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de la hidroxigenación catalítica de bio-oil de pirólisis mediante el empleo de compuestos modelo, empleando catalizadores heterogéneos basados en fosfuros metálicos de transición. Con este propósito, se han preparado catalizadores basados en fosfuros de níquel, cobalto y molibdeno debido a su elevada actividad en procesos de hidrotratamiento, así como a su bajo coste. Dichos fosfuros han sido soportados sobre una serie de materiales con diferentes propiedades físico-químicas y estructurales: sólidos mesoporosos con elevada superficie



---

específica y zeolitas de porosidad jerarquizada. Estos sólidos presentan una elevada proporción de superficie mesoporosa y/o externa, que les convierte en excelentes candidatos para soportar los distintos fosfuros metálicos alcanzando una elevada dispersión y, además, les permite llevar a cabo la conversión de moléculas voluminosas presentes en los bio-oil de pirólisis. De igual manera, la mayoría de estos sistemas presentan ciertas propiedades ácidas, por lo que al ser utilizados como soportes dan lugar a la formación de catalizadores bifuncionales. Con el fin de establecer el papel que desempeñan tanto las propiedades físico-químicas como las estructurales de los catalizadores sintetizados en las reacción de hidroximetilación de compuestos modelo del bio-oil, todos los materiales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas, entre las que cabe destacar las siguientes: DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y Ar, ICP-OES, TEM, TPD de amoníaco y de hidrógeno y TPR de hidrógeno, etc.

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor discontinuo tipo tanque agitado. Como compuestos modelo del bio-oil de pirólisis se han utilizado fenol, guayacol y m-cresol. Los productos de reacción se han analizado y cuantificado mediante cromatografía de gases. La cuantificación de la fase sólida (coque) depositada sobre el catalizador se realizó mediante análisis termogravimétrico. Adicionalmente, en las reacciones HDO de bio-oil reales, se determinó el contenido en agua y la composición elemental de procedencia orgánica de cada una de las fases líquidas obtenidas mediante valoración Karl Fischer y análisis elemental CHNS/O.

A continuación se resumen las actividades realizadas y los resultados más relevantes obtenidos en la presente Tesis Doctoral:

**1) *Síntesis y evaluación de la actividad catalítica de fosfuros metálicos soportados en la reacción de hidroximetilación de compuestos modelo del bio-oil***

En la primera parte de este apartado se ha llevado a cabo la incorporación de tres fosfuros metálicos (Ni<sub>2</sub>P, Co<sub>2</sub>P y MoP), mediante el método de impregnación húmeda utilizando un ratio molar Me/P de 1 y una temperatura de reducción de 650 °C, sobre tres materiales mesoporosos con diferentes características físico-químicas: un aluminosilicato mesoestructurado tipo Al-SBA-15, una alúmina mesoporosa (m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y un carbón mesoporoso ordenado tipo CMK-3. La actividad catalítica de estos materiales fue evaluada en la reacción HDO de fenol. Se observó que la dispersión de la fase activa se encontraba fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte, en especial la acidez y por la presencia de una estructura ordenada con elevada superficie específica. Se comprobó que la fase MoP se re-oxidaba rápidamente en presencia de aire, lo que

## Resumen

---

producía una baja actividad catalítica, por lo que se descartó su uso en estudios posteriores. Las fases de fosfuros de níquel y cobalto formadas sobre los materiales Al-SBA-15 y CMK-3 fueron Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P, respectivamente. Por el contrario, el empleo de m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhibió la formación de fosfuros metálicos, dando lugar a la presencia de Co y Ni metálicos, obteniéndose elevadas conversiones de fenol pero una baja eficiencia de HDO. Asimismo, los fosfuros soportados sobre CMK-3 mostraron los peores resultados catalíticos, tanto en términos de conversión como de selectividad hacia compuestos desoxigenados, debido, principalmente, a la falta de centros ácidos de fortaleza media que presenta este soporte. El material Ni-P/Al-SBA-15 fue el que exhibió las propiedades físico-químicas más adecuadas y los mejores resultados catalíticos, con una conversión de fenol cercana al 100 % y una selectividad del 91 % hacia la formación de ciclohexano, por lo que fue seleccionado para estudiar su comportamiento catalítico en la reacción HDO de guayacol.

En la segunda parte de este apartado, se estudiaron como soportes dos zeolitas de porosidad jerarquizada con distinta estructura cristalina, las zeolitas h-Beta y h-ZSM-5, sobre las que se depositaron los fosfuros metálicos de níquel y cobalto. Al igual que en el caso anterior, se evaluó su actividad catalítica en la reacción HDO de fenol. Al soportar ambos fosfuros metálicos sobre la zeolita h-Beta se produjo una pérdida casi completa de la superficie mesoporosa adicional, por el contrario, en el caso de la zeolita h-ZSM-5 se conservó, en gran parte, la porosidad adicional. Se comprobó que el colapso del sistema mesoporoso adicional observado en la h-Beta fue provocado, en parte, por la fuerte interacción entre los átomos de aluminio y los de fósforo adicionados durante la impregnación, lo que promovió la formación de aluminofosfatos. El tamaño medio de las partículas de Ni<sub>2</sub>P fue mayor que el de las de Co<sub>2</sub>P, independientemente del soporte utilizado. De igual manera, el tamaño de partícula medio fue superior en los fosfuros soportados sobre h-Beta. Por otro lado, ambos materiales zeolíticos sufrieron una pérdida de los centros ácidos de elevada fortaleza debido a la incorporación de los fosfuros metálicos, no obstante se generó un nuevo tipo de acidez de naturaleza más débil. Los materiales zeolíticos que incorporan Ni<sub>2</sub>P mostraron mayor actividad catalítica que los impregnados con Co<sub>2</sub>P, debido a la baja densidad electrónica que presenta el átomo de Ni en la estructura Ni<sub>2</sub>P. En este sentido, la zeolita h-ZSM-5 exhibió, para la misma fase activa, valores de conversión de fenol y grado de HDO mayores que en el caso del soporte h-Beta, lo que se atribuyó, principalmente, a los cambios drásticos en su estructura y en sus propiedades texturales ocurridos durante el proceso de reducción. Este fenómeno también afectó significativamente a la distribución de productos, dando lugar a la formación de cantidades importantes de ciclohexilfenol. Por último, se

---

incrementó la temperatura de reducción a 750 °C del material Co-P/h-ZSM-5 lo que produjo un aumento tanto en la conversión de fenol como en la selectividad hacia la formación de ciclohexano, debido al aumento de cristalinidad de la fase Co<sub>2</sub>P. De acuerdo con estos resultados, los materiales Ni-P/h-ZSM-5 y Co-P/h-ZSM-5 (750 RED) fueron seleccionados para investigar su comportamiento en la reacción HDO de guayacol.

En la tercera parte de este apartado se evaluó la actividad catalítica de los tres catalizadores seleccionados anteriormente en la reacción HDO de guayacol. Dicha molécula presenta dos grupos funcionales oxigenados por lo que resulta más complicado llevar a cabo la completa hidrodesoxigenación de la misma. Los resultados obtenidos revelan que la fase Ni<sub>2</sub>P reducida a 650 °C mostró mejores resultados catalíticos que la Co<sub>2</sub>P reducida a 750 °C, ambas soportadas sobre h-ZSM-5, debido a la mayor acidez que aporta la fase Ni<sub>2</sub>P y a una mayor resistencia a la desactivación. Por otro lado, el soporte h-ZSM-5 promovió una mayor conversión de guayacol y una mayor eficiencia de HDO que el material Al-SBA-15, usando la fase más activa, Ni<sub>2</sub>P, debido a la presencia de una mayor cantidad de centros ácidos de naturaleza media-fuerte en el material zeolítico, los cuales son responsables de llevar a cabo la ruptura del enlace C-O y, por lo tanto, producir un mayor grado de HDO. Por todo esto, se ha seleccionado el sistema Ni-P/h-ZSM-5 para su estudio más detallado en el siguiente capítulo.

## 2) *Estudio de las propiedades del sistema catalítico Ni-P/h-ZSM-5*

A lo largo de este apartado se han realizado una serie de modificaciones en la síntesis del catalizador Ni-P/h-ZSM-5 con el objetivo de mejorar tanto la dispersión como otro tipo de propiedades físico-químicas como la acidez.

En la primera parte de este capítulo, con objeto de mejorar la dispersión de la fase activa sobre el soporte, se evaluó el empleo de etanol como co-disolvente durante la impregnación, para ello se prepararon dos nuevos materiales utilizando porcentajes de etanol del 20 y 40 % en volumen. Los resultados de caracterización obtenidos indicaron que el uso de etanol inhibió de forma eficaz la formación de agregados de partículas, lo que se tradujo en una disminución en el tamaño de partícula desde 14 hasta 8 nm además de un aumento en la homogeneidad de las mismas. Por otro lado, el empleo de etanol produjo una disminución en el número de centros ácidos de naturaleza débil-media y media-fuerte. Asimismo, la actividad catalítica de estos materiales se evaluó en la reacción de HDO de guayacol. En este sentido, a tiempos cortos de reacción (1 h) la presencia de nanopartículas más pequeñas de Ni<sub>2</sub>P y con una dispersión más homogénea provocó un incremento en la conversión de guayacol y una mejora en las eficiencias de HDO y HDA. Sin embargo, los

materiales sintetizados usando diferentes concentraciones de etanol mostraron signos de desactivación tras dos horas de reacción debido tanto a la pérdida de superficie microporosa como a la formación de una mayor cantidad de coque sobre la superficie del catalizador. Por este motivo, los sucesivos estudios se realizaron usando el material Ni-P/h-ZSM-5 sintetizado usando sólo agua como solución de impregnación.

En la segunda parte de este apartado se evaluó el efecto producido al modificar la concentración de fase activa tanto en las propiedades físico-químicas y estructurales como en la actividad catalítica. Para ello, el material h-ZSM-5 se impregnó con tres cargas diferentes de Ni<sub>2</sub>P: 2,5 %, 5% y 10 % p/p. Este estudio fue llevado a cabo durante la realización de una estancia predoctoral en los laboratorios pertenecientes al Grupo de Catálisis del “European Bioenergy Research Institute” (EBRI) de la Universidad de Aston, en Birmingham (Reino Unido). Los resultados de caracterización mostraron una disminución del tamaño de partícula de fase activa y un aumento en su dispersión al disminuir la carga de Ni<sub>2</sub>P en el catalizador. Por otro lado, se comprobó que el tratamiento de reducción utilizado produjo una reducción en las propiedades texturales del soporte h-ZSM-5 independientemente de la carga introducida, debido a un fenómeno de agregación de nanounidades cristalinas de la zeolita durante dicha reducción. A partir de los ensayos de caracterización de DRIFTS de piridina y TG-MS de propilamina se demostró que la incorporación de Ni<sub>2</sub>P generó un nuevo tipo de acidez Lewis de una fortaleza mayor que la de los centros ácidos Lewis presentes en la zeolita usada como soporte. La actividad catalítica de estos materiales se evaluó en la reacción HDO de m-cresol. En dichos ensayos catalíticos se observó un incremento en la conversión final de m-cresol al aumentar la carga de fase activa debido a una mejora en la capacidad hidrogenante. En este sentido, todos los materiales soportados sobre h-ZSM-5 mostraron eficiencias de HDO y HDA finales cercanas al 100 %. Se demostró que la hidrogenación de m-cresol a 3-metilciclohexanol estaba catalizada por los centros Lewis del Ni<sub>2</sub>P y la ruptura del enlace C-O, para formar metilciclohexano a partir de 3-metilciclohexanol, por los centros Brønsted de la zeolita. Por último, la mejora en la dispersión provocó un efecto positivo en la actividad catalítica debido a un aumento en el TOF (min<sup>-1</sup>). Dicho efecto presentó un límite de actividad debido a la existencia de un tamaño de partícula de fosfuro de níquel óptimo, a partir del cual la capacidad hidrogenante aportada por gramo de fase activa se mantiene constante.

---

### 3) *Hidrodeshoxigenación del bio-real de pirólisis sobre Ni-P/h-ZSM-5*

Finalmente, en este último capítulo se evaluó la actividad catalítica del sistema Ni-P/h-ZSM-5 en la reacción de hidrodeshoxigenación de la fase orgánica de un bio-oil real procedente de la pirólisis catalítica del roble. A efectos comparativos se realizó un blanco de reacción denominado HDO térmico. En dicho proceso térmico se produjeron una serie de reacciones de descomposición térmica que conllevaron la desaparición de los azúcares y los furanos dando lugar a un incremento en el contenido en ácidos, cetonas, aromáticos oxigenados y a la formación de cantidades importantes de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, durante el proceso de hidrodeshoxigenación catalítica se alcanzó una eficiencia de HDO alrededor del 28 %, donde la mayoría del oxígeno se eliminó en forma de agua. Dicho proceso promovió un aumento en el contenido de alcanos, hidrocarburos aromáticos y ésteres debido a reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación, desoxigenación y esterificación. La formación de un 12 % de coque sobre la superficie del catalizador junto con la disminución de la presión parcial de hidrógeno durante la reacción de HDO catalítico fueron las principales causas de que no se produjera una mayor eliminación de oxígeno.



## 2.INTRODUCCIÓN

---

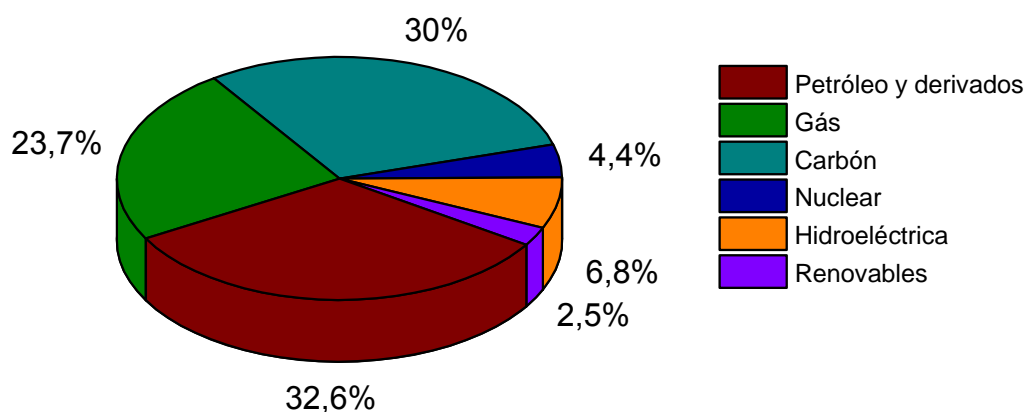




## 2.1. ESCENARIO ENERGÉTICO ACTUAL

La energía es un requerimiento esencial para el desarrollo económico y social, siendo fundamental para asegurar un adecuado nivel de vida. En la actualidad, la producción de energía se basa en la utilización de combustibles fósiles tales como el carbón, petróleo y el gas natural. En la Figura 2.1 se puede observar los valores de consumo mundial de las principales fuentes de energía primaria en el año 2014. Como se puede comprobar, las fuentes de energía de origen fósil suponen más de un 85 % del consumo energético total<sup>1</sup>, lo que implica la liberación de ingentes cantidades de CO<sub>2</sub> a la atmósfera<sup>2</sup>. Como consecuencia, su concentración en la atmósfera alcanzó en 2016 un valor de 404 partes por millón (ppm), lo que se significó un aumento de 3,4 ppm con respecto a 2015<sup>3-5</sup>.

La actual dependencia mundial del uso de combustibles fósiles presenta otra serie de inconvenientes como son los conflictos socio-políticos asociados a su explotación, debido a que es un recurso muy localizado, y su previsible agotamiento en un futuro no muy lejano. Además, el constante aumento de la población, que lleva implícito un crecimiento continuo de la demanda energética, pone de manifiesto la necesidad de nuevos escenarios menos dependientes de recursos energéticos no renovables.



**Figura 2.1. Consumo de energía primaria mundial en 2014<sup>1</sup>.**

Desde principios de los años 90, los esfuerzos de la Unión Europea (UE) para hacer frente al cambio climático, al mismo tiempo que trata de fomentar la sustitución del petróleo por energías renovables, forman parte de la Estrategia Europa 2020. Entre los objetivos principales que forman parte de esta estrategia cabe destacar aquel que hace referencia directa a la energía, el conocido como “20/20/20”, en el cual se persigue una reducción del 20 % en las emisiones de gases de efecto invernadero con respecto al año 1990, un aumento de la eficiencia energética con el fin de ahorrar un 20 % en el consumo energético y alcanzar una cuota del 20 % de energía procedente de fuentes renovables. Todas estas medidas vienen recogidas en la

Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo<sup>6</sup>. En el sector de la bioenergía, esta legislación fija como obligatorio conseguir una cuota del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el sector transporte, principalmente biocarburantes, para el año 2020. Esta serie de acuerdos y medidas son sólo el punto de partida hacia un propósito mucho más ambicioso orientado a desarrollar una economía hipocarbónica competitiva de aquí a 2050. Con tal fin, en diciembre del 2015 se celebró la Cumbre del Clima en París (COP21). En dicho evento, los representantes de los cerca de 200 países asistentes, acordaron frenar el incremento de las temperaturas producido por el calentamiento global, limitando el aumento de las temperaturas a 1,5 grados en comparación con la era pre-industrial<sup>7</sup>.

En España, la política energética está centrada en el cumplimiento de los objetivos vinculantes fijados desde la UE. Con tal fin, durante el año 2011, se aprobaron tanto el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) para el periodo 2011-2020<sup>8</sup>, donde se recogen las medidas necesarias para alcanzar los objetivos anteriormente mencionados, como el Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020<sup>9</sup>. Este último establece objetivos para que la política energética española se desarrolle alrededor de tres ejes principales: el incremento en la seguridad del suministro, la mejora de la competitividad de la economía nacional y la garantía de un desarrollo sostenible económica, social y medioambientalmente.

Por otro lado, el sector transporte representó más del 30 % del consumo final de energía en la UE en el año 2015, el cual depende del petróleo para cubrir más del 96 % de sus necesidades energéticas. Estos datos posicionan al transporte como una de las mayores fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero. Además, se prevé que el petróleo sea cada vez más escaso y que su precio, para 2050, aumente en más del doble con respecto a 2005. Con el objetivo de mitigar esta situación, la Comisión Europea ha fijado como objetivo reducir un 60 % las emisiones de GEI en el sector transporte con respecto a 1990 para el año 2050<sup>10</sup>. En este sentido, se considera que los biocombustibles pueden tener un papel importante a la hora de tratar de reducir la contribución del sector del transporte al calentamiento global así como la elevada dependencia de los combustibles derivados del petróleo.

En España, el empleo de biocombustibles en el transporte ha dado, durante estos últimos años, un gran salto adelante debido, sobre todo, al favorable tratamiento fiscal y a la obligación de uso, produciendo un crecimiento constante del consumo de biocombustibles sobre el de gasolina y gasóleo, que han pasado de representar el 0,39 % en 2004 al 4,99 % en 2010. En este sentido, en 2015 se aprobó el Real Decreto 1085/2015 que fomenta el empleo de biocombustibles mediante el establecimiento de objetivos

mínimos obligatorios, durante el periodo 2016-2020, que van ascendiendo gradualmente hasta alcanzar el 8,5 % en el año 2020.

## 2.2. APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LA BIOMASA

La biomasa se puede definir como la materia orgánica de origen vegetal o animal generada a través de un proceso biológico, ya sea inducido o espontáneo. Fuera de esta definición, quedaría excluida la materia orgánica que ha sufrido algún proceso de mineralización como los que dan lugar a la formación de carbón, gas natural o petróleo. Se considera que la biomasa es una fuente renovable de energía debido a que su tasa de crecimiento es superior a la velocidad con la que se consume. El contenido energético de la biomasa tiene su origen en la energía que procede del proceso de fotosíntesis que realizan las plantas. Así, la procedente de la radiación solar es captada y transformada en energía química. Esta energía almacenada en la biomasa se puede liberar de manera artificial utilizando procesos de valorización como son la digestión anaerobia, la pirólisis y la gasificación.

Desde el punto de vista energético, la utilización de la biomasa tiene como principal ventaja la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub>. En este sentido, las emisiones que se producen de dicho gas, al proceder de un carbono retirado de la atmósfera en el mismo ciclo biológico, no alteran el equilibrio de la concentración de carbono atmosférico, y, por tanto, no contribuyen a aumentar el efecto invernadero. Sin embargo, existe cierta controversia a la hora de contabilizar otros consumos de energía que intervienen en el proceso global de producción, así como su efecto sobre las emisiones de GEI. De esta manera, resulta necesario recurrir a herramientas como el análisis de ciclo de vida y de huella de carbono para determinar la viabilidad ambiental de los diferentes procesos de producción de biocombustibles. En la Tabla 2.1 se recogen las principales ventajas e inconvenientes del uso de la biomasa como fuente de energía.

**Tabla 2.1. Ventajas e inconvenientes del uso de la biomasa como fuente de energía<sup>11</sup>.**

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"><li>• Nula emisión de contaminantes sulfurados y nitrogenados.</li><li>• Disminuye las emisiones netas de GEI.</li><li>• Su uso supone reciclaje y disminución de residuos forestales y silvícolas.</li><li>• Supone una continuidad en la actividad del sector agrícola y contribuye a la generación de empleo local.</li><li>• Disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Tiene un mayor coste de producción frente a la energía que proviene de los combustibles fósiles.</li><li>• Menor rendimiento energético de los combustibles derivados de la biomasa en comparación con los combustibles fósiles.</li><li>• Producción estacional.</li><li>• La materia prima es de baja densidad energética, con lo cual ocupa mucho volumen y puede tener problemas de transporte y almacenamiento.</li><li>• Presenta la necesidad de acondicionamiento o transformación para su utilización.</li></ul>

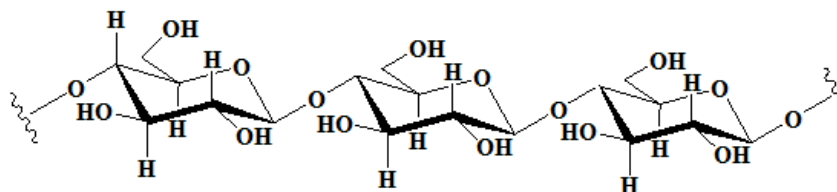
Atendiendo a su origen la biomasa se puede clasificar en 4 grupos:

- Biomasa natural: es la que se produce en ecosistemas naturales sin la intervención humana. La explotación intensiva de este recurso no es compatible con la protección del medioambiente.
- Biomasa residual: es la que se genera como consecuencia de la actividad humana, principalmente en procesos agrícolas, forestales, ganaderos y los derivados de la actividad humana en las ciudades, como residuos sólidos urbanos y aguas residuales.
- Excedentes agrícolas: productos agrícolas no utilizados para la alimentación animal son también biomasa.
- Cultivos energéticos: se refiere a la biomasa que es cultivada con el propósito de obtener biomasa transformable en combustibles. Forman parte de esta categoría los cultivos de ciertos cereales, plantas oleaginosas y herbáceas. Son cultivos que se caracterizan por una gran producción de materia por unidad de tiempo y por permitir minimizar los cuidados del cultivo<sup>12,13</sup>.

La composición química y estructural de la biomasa incluye cantidades variables de tres polímeros orgánicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) junto una pequeña cantidad de otras sustancias extraíbles<sup>14</sup>. En función de la especie de biomasa, las concentraciones relativas de hemicelulosa, celulosa y lignina, expresadas en tanto por ciento en peso, varían entre un 15-30 %, 40-60 %, y 10-30 %, respectivamente<sup>15</sup>.

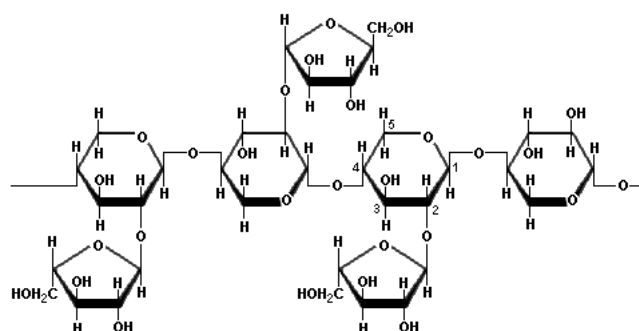
La celulosa es el polímero estructural de la pared de las células vegetales más abundante en la biomasa terrestre<sup>16</sup>. Como se observa en la Figura 2.2, es un polisacárido lineal formado por unidades

monoméricas de D-glucopiranosas unidas entre sí mediante enlaces  $\beta$ -(1,4)<sup>14,17</sup>. Este tipo de unión favorece la formación de enlaces y puentes de hidrógeno tanto inter como intramoleculares, los cuales ofrecen una mayor rigidez y estabilidad térmica a la molécula de celulosa<sup>18</sup>.



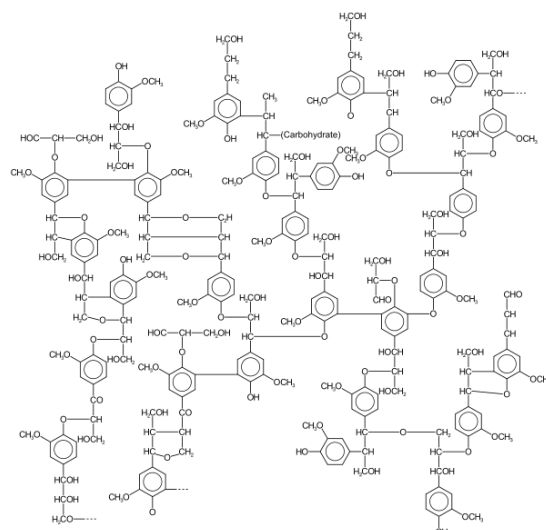
**Figura 2.2. Estructura primaria de la celulosa.**

Por otro lado, la hemicelulosa (Figura 2.3), está constituida por polímeros de unidades de azúcares unidas por enlaces glucósidos. Dichos azúcares pueden ser pentosas (D-xilosa, L-arabinosa) y hexosas (D-manosa, D-glucosa, D-galactosa), las cuales, pueden presentar distintas ramificaciones y sustituciones. Su función es suministrar la unión entre la lignina y la celulosa<sup>17,19</sup>.



**Figura 2.3. Estructura primaria de la hemicelulosa.**

Por último, la lignina es un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización de unidades de fenilpropano, donde el anillo bencénico se encuentra enlazado a un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos, como se puede observar en la Figura 2.4. Esta heterogeneidad otorga a la molécula de lignina una gran estabilidad térmica<sup>20</sup>. El contenido de lignina, en base seca, en maderas duras y blandas generalmente varía entre el 10 y el 40 % y entre el 20 y el 40 % en peso, respectivamente<sup>21,22</sup>.



**Figura 2.4. Estructura química de la lignina.**

La composición química influye significativamente en la reactividad de la biomasa y debe de ser bien entendida para que el proceso de transformación se pueda optimizar, tanto para la obtención de biocombustibles como de productos químicos, con una elevada selectividad y eficiencia.

### 2.3. CONVERSIÓN DE LA BIOMASA EN BIOCOMBUSTIBLES

De manera general, se considera biocombustible cualquier combustible que haya sido obtenido a partir de materia orgánica. Particularizando para el caso del transporte, de acuerdo al artículo 2 de la ORDEN ITC/2877/2008, del 9 de octubre, se definen los biocarburantes como “combustibles líquidos o gaseosos para transporte producidos a partir de la biomasa”. Haciendo referencia sólo a los combustibles líquidos, también podrían definirse como todos los biolíquidos que por sus características físico-químicas resultan adecuados para sustituir a la gasolina o el gasóleo, bien sea de manera total, en mezcla con estos últimos o como aditivo

Los biocombustibles se pueden clasificar, atendiendo a la fuente de carbono de la cual provienen, en tres grandes grupos:

➤ *Biocombustibles de 1ª Generación*

El término biocombustibles de 1ª generación hace referencia a aquellos que han sido obtenidos a partir de cultivos energéticos que pueden destinarse a uso alimentario, como la caña de azúcar y semillas oleaginosas, a través de tecnologías convencionales (fermentación y transesterificación). El principal inconveniente reside, precisamente, en que las materias primas utilizadas pueden competir con la alimentación del ser humano<sup>23,24</sup>. Este hecho generó inicialmente mucha controversia, puesto que se vinculó

la subida de precios de ciertos productos alimentarios con la producción de biocombustibles. Además su producción a gran escala implicaría destinar una elevada superficie cultivable que permitiera sustituir, parcialmente, a los combustibles fósiles. Pero no sólo eso, sino que también han surgido otros factores relacionados con la deforestación y amenazas para la biodiversidad, en particular en países en vías de desarrollo. Son considerados biocombustibles de primera generación el biodiesel, el bioetanol y el biogás.

El proceso de producción de bioetanol se realiza mediante la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar o de maíz, entre otros. A partir de estos cultivos, el procesamiento industrial consiste en una conversión bioquímica de los carbohidratos en alcohol. Actualmente, el bioetanol puede ser utilizado en motores convencionales sin modificar, sólo o con una mezcla del 10 % vol. en gasolina.

Una de las principales tecnologías utilizadas para la producción de biodiesel de primera generación ha sido el proceso de transesterificación de aceites vegetales. Este proceso consiste en una reacción química entre las moléculas de triglicéridos de los aceites vegetales y un alcohol (metanol o etanol) en un rango de temperaturas comprendido entre 50 y 90 °C, a presión atmosférica y en presencia de un catalizador básico (hidróxido de potasio o sodio). Los productos de reacción obtenidos son una mezcla de esteres metílicos (biodiesel), alcohol y glicerina. El principal problema asociado al proceso de transesterificación es la formación de grandes cantidades de glicerina como subproducto (aproximadamente un 10 % respecto al biodiesel generado), lo que está derivando en una saturación del mercado y una importante caída en los precios de la glicerina.

Por último, el biogás es producido mediante la digestión anaerobia, preferentemente de residuos agropecuarios. La digestión anaerobia se realiza en estanques o reactores especiales, donde un complejo grupo de bacterias intervienen en la producción de biogás, cuyo componente principal es el metano.

### ➤ Biocombustibles de 2ª Generación

Todos los problemas que plantea el uso de biocombustibles de 1ª generación, mencionados anteriormente, pretenden ser paliados con el desarrollo de biocombustibles de 2ª generación, también conocidos como biocombustibles avanzados. Estos biocombustibles proceden de fuentes no alimentarias como materiales lignocelulósicos (residuos agrícolas y forestales), cultivos de plantas oleaginosas no destinadas a la alimentación humana y desechos de aceites vegetales y grasas. Sin embargo, una de las desventajas que presentan estos biocombustibles está relacionada con la necesidad de desarrollar nuevas

tecnologías para su producción y, de ahí, su todavía baja penetración en el mercado. No obstante, se están realizando importantes esfuerzos económicos y científicos para que progresivamente estos combustibles avanzados sean una realidad para la sociedad debido a las ventajas que presentan, como pueden ser:

- ✓ Amplio rango de materias primas (no alimentarias).
- ✓ Elevados rendimientos de biocarburantes por hectárea, lo que conlleva un menor impacto del coste de la materia prima en el producto.
- ✓ Disminución de emisión de gases efecto invernadero.
- ✓ Aumento de la rentabilidad de la agricultura en muchas zonas rurales.

La producción de biocombustibles de segunda generación a partir de fracciones celulósicas, hemicelulósicas y lignínicas de la biomasa residual puede llevarse a cabo mediante dos rutas de conversión diferentes: bioquímica y termoquímica. En la ruta bioquímica se utilizan tanto enzimas como otros microorganismos para convertir las cadenas de hemicelulosa y celulosa en azúcares a través de reacciones de hidrólisis; posteriormente dichos azúcares son fermentados para producir etanol. En cuanto a la ruta termoquímica, las tecnologías actuales para la producción de biocombustibles de segunda generación se enmarcan dentro de una de las siguientes vías: gasificación, licuefacción y pirólisis<sup>14,25,26</sup>. Estas rutas termoquímicas se exponen con mayor detalle en el siguiente apartado.

### ➤ Biocombustibles de 3ª Generación

Los biocombustibles de tercera generación utilizan métodos de producción similares a los de segunda generación, pero empleando como materia prima cultivos bioenergéticos específicamente diseñados o adaptados (a menudo por medio de técnicas de biología molecular) para mejorar los métodos de transformación de la biomasa en biocarburantes. En este sentido, las microalgas (organismos autótrofos acuáticos) han sido señaladas por numerosos expertos como las más prometedoras materias primas para la producción de biocombustibles de 3ª generación. A partir de ellas se puede producir un aceite, que tras un proceso de refinado, puede ser utilizado como biodiesel y, además, si son manipuladas de forma genética, se pueden obtener todo tipo de combustibles.

Las microalgas presentan un rendimiento de producción muy elevado y pueden ser producidas en sistemas cerrados, al aire libre y en fotobiorreactores. No obstante, existen una serie de desafíos a superar como son las elevadas cantidades de nitrógeno y fósforo que necesitan estos organismos para su crecimiento así como el alto coste, tanto de la inversión como del mantenimiento, de dichos cultivos<sup>27</sup>.



### 2.3.1. Rutas termoquímicas para la producción de biocombustibles de 2ª generación

Como se ha comentado anteriormente, las rutas termoquímicas principales de conversión de la biomasa lignocelulósica son gasificación, licuefacción y pirólisis<sup>28</sup>.

#### A) Gasificación

La gasificación de biomasa implica un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en un ambiente pobre en oxígeno a altas temperaturas (800-900 °C) y que da como resultado la transformación de la biomasa en productos gaseosos como hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano y vapor de agua, con una composición variable dependiendo de las características de la biomasa, del agente gasificador (oxígeno puro o aire, humedad, etc...) y de las condiciones del proceso.

Habitualmente el proceso se enfoca a la producción de gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), el cual tiene un poder calorífico inferior (PCI) equivalente a la sexta parte del PCI del gas natural. En la Figura 2.5 se puede observar que tras un proceso de purificación, el gas de síntesis se puede emplear como materia prima en diferentes procesos como “Fischer-Tropsch” y reacción de desplazamiento de gas de agua (“Water Gas Shift”), entre otros.

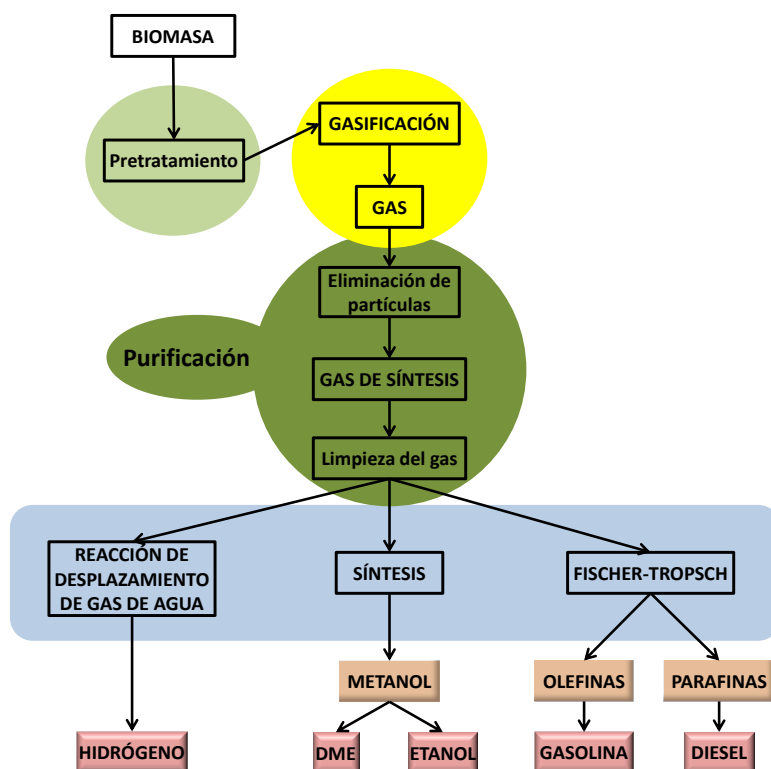


Figura 2.5. Etapas principales del proceso de gasificación de biomasa.

En caso de utilizar gas de síntesis como materia prima en el proceso “Fischer-Tropsch”, el producto obtenido consiste en una mezcla de hidrocarburos con una amplia distribución de pesos moleculares, que pueden ir desde gases hasta ceras, pasando por gasolina, keroseno y gasóleo. La naturaleza y proporción de cada uno de los productos dependerá del tipo de reactor y del catalizador utilizado. Generalmente, los procesos que operan a temperaturas más altas tienen asociado una mayor producción de gasolinas olefínicas, mientras que los que operan a baja temperatura producen sobre todo gasóleos parafínicos<sup>14,29</sup>.

Por otro lado, el gas de síntesis se puede utilizar como reactivo en la reacción de desplazamiento de gas de agua (“Water-Gas shift”) mediante la cual el CO presente en el gas de síntesis reacciona con vapor de agua para producir CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Este proceso tiene una elevada importancia en la producción de H<sub>2</sub> de alta pureza<sup>30</sup>.

Por último, también es posible obtener metanol a partir del gas de síntesis y, a partir de éste, es posible la obtención de biocombustibles como el etanol o el dimetiléter.

### B) Licuefacción

La licuefacción es un proceso solvotérmico de descomposición de la biomasa. En este procedimiento, las moléculas complejas de celulosa y lignina se descomponen en otras más pequeñas e inestables que, tras una serie de reacciones de polimerización, dan lugar a la formación de un líquido aceitoso llamado bio-oil.

En este proceso la biomasa se pone en contacto con agua y catalizadores básicos, como carbonato sódico, se calienta a temperaturas entre 250 y 450 °C, a presiones comprendidas entre 5 y 20 atm y tiempos de residencia por encima de 30 min<sup>29</sup>. El producto primario es un líquido orgánico, con un contenido en oxígeno reducido (alrededor del 10 %). Como subproducto se obtiene también una fase acuosa en la que se encuentran una amplia variedad de compuestos orgánicos solubles.

### C) Pirólisis

Se denomina pirólisis a la descomposición térmica de la biomasa a temperaturas entre 400 y 650 °C en ausencia de oxígeno. En este proceso se produce la generación de tres fracciones diferentes: gaseosa (10-35 %), sólida carbonosa (10-35 %) y líquida (30-75 %). Este último producto líquido también se denomina bio-oil y puede ser usado no sólo como precursor en la producción de carburantes sino también como fuente de numerosas moléculas plataforma en procesos de síntesis de productos químicos. Tanto la

proporción como las propiedades de cada una de estas fracciones dependerán de las propiedades de la biomasa usada como materia prima así como de las condiciones de operación utilizadas.

Es un proceso endotérmico, en el cual se puede emplear como combustible parte de la biomasa que se va a someter a pirólisis o bien el “char” obtenido en el mismo procedimiento. El tamaño de la biomasa tiene que ser reducido para asegurar un calentamiento rápido y uniforme.

Existen diferentes tipos de pirólisis dependiendo del tiempo de reacción, el cual puede variar desde minutos (pirólisis lenta) hasta tiempos más pequeños del orden de segundos (pirólisis rápida o “flash” pirólisis). Dependiendo de dichas condiciones, la pirólisis como método de conversión de la biomasa puede ser utilizada para la producción de una amplia gama de combustibles, disolventes y productos químicos<sup>31</sup>.

**Tipos de pirólisis**

Desde un punto de vista químico, la pirólisis es un proceso complejo que, habitualmente, implica una serie de reacciones en las que influyen varios factores como son la estructura y la composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia de los vapores de reacción, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso<sup>31</sup>.

En la Tabla 2.2 se muestra una clasificación de los procesos de pirólisis atendiendo a las condiciones de operación empleadas. En general, cuanto más tiempo se encuentran a alta temperatura los vapores de reacción, mayor cantidad de char se produce y menores cantidades de productos líquidos.

**Tabla 2.2. Tipos de pirólisis y condiciones de reacción<sup>32</sup>.**

PROCESO	TIEMPO DE RESIDENCIA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA (°C)	PRODUCTOS
Torrefacción	Días	Muy lenta	400	Bio-char
Convencional (lenta)	5-30 min	Lenta	600	Gas, bio-oil y biochar
Rápida	0,5-5 seg.	Muy rápida	650	Bio-oil
Flash	< 1 seg.	Rápida	<650	Bio-oil

Las técnicas de pirólisis más utilizadas a nivel industrial para la producción de bio-oils a partir de biomasa son la pirólisis convencional o “lenta” y la pirólisis rápida.

La pirólisis convencional consiste en un proceso lento e irreversible de descomposición térmica de la biomasa. Este proceso se lleva a cabo utilizando rampas de calentamiento entre 0,1 y 1 °C\*s<sup>-1</sup>, con tiempos de residencia de los vapores de pirólisis que pueden variar desde minutos hasta horas y usando temperaturas

de reacción entre 400 y 600 °C. Este tipo de pirólisis ha sido utilizada desde hace siglos para la producción de carbón vegetal. En este caso las cantidades producidas de char, gases y líquidos son similares<sup>32</sup>.

Por el contrario, la pirólisis rápida es un proceso que se centra en maximizar la producción de la fracción líquida, bio-oil. Para ello, se utilizan elevadas velocidades de calentamiento, altas temperaturas y tiempos de residencias más cortos en comparación con la pirólisis lenta. En el siguiente apartado se va a profundizar en el estudio de esta tecnología.

### 2.4. OBTENCIÓN DE BIO-OILS: PIRÓLISIS RÁPIDA

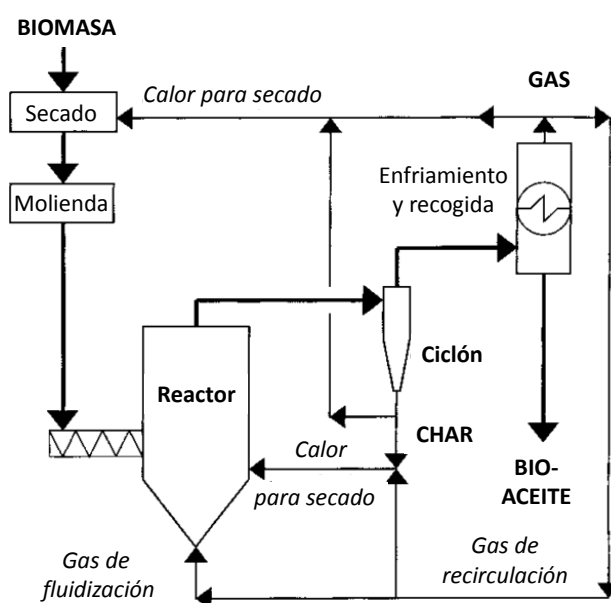
La pirólisis rápida es un proceso a elevada temperatura en el cual la biomasa es rápidamente calentada en ausencia de oxígeno. En este proceso se utilizan rampas de calentamiento muy rápidas ( $10\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ), tiempos de residencia de los vapores de pirólisis muy bajos (0,5-5 segundos) y temperaturas de reacción comprendidas entre 400 y 550 °C. Para favorecer tanto una elevada velocidad de calentamiento como una alta transferencia térmica es necesario el uso biomasa con un alto grado de molienda. Bajo estas condiciones la descomposición de la biomasa da lugar a la formación de vapores, aerosoles y residuos carbonosos (char). Al condensar y enfriar, tanto los vapores como los aerosoles, se produce la formación de un líquido marrón oscuro, denominado bio-oil, el cual posee la mitad de poder calorífico que los combustibles procedentes del petróleo. En este proceso, a partir de las partículas de la biomasa, previamente secadas, se obtiene entre un 60 y 75 % en peso de bio-oil, un 10-20 % en peso de gases no condensables y un 15-25 % de residuos carbonosos (char)<sup>33</sup>.

Con el fin de recoger la mayor cantidad de bio-oil posible es necesario realizar un enfriamiento rápido para promover la condensación de los productos líquidos antes que se produzcan reacciones de craqueo de moléculas con un elevado peso molecular, evitando la formación de mayor cantidad de productos gaseosos. Adicionalmente, empleando elevadas velocidades de reacción, se minimiza la producción de residuos carbonosos, los cuales tienen una elevada cantidad de carbono y, por lo tanto, un alto contenido energético.

En el proceso general de pirólisis rápida, el reactor es la parte más relevante del proceso, representado entre el 10 y el 15 % de la inversión total del capital. Por ello, la mayoría de los proyectos de investigación están enfocados en el desarrollo y prueba de diferentes sistemas de reacción para un amplio

rango de materias primas. Asimismo, también se están realizando numerosos esfuerzos en la mejora de los sistemas de recuperación para incrementar el rendimiento hacia la formación de bio-oils<sup>34</sup>.

En la Figura 2.6 se puede observar el diagrama de flujo de un proceso de pirólisis rápida usando un reactor de lecho fluidizado burbujeante. El primer paso necesario para procesar la biomasa es el secado de la misma. Seguidamente se procede a su molienda hasta obtener un tamaño de partícula de alrededor de 2 mm, y así, conseguir que la velocidad de reacción sea lo suficientemente rápida. Una vez realizado el proceso de acondicionamiento de la biomasa, ésta se calienta en ausencia de oxígeno y se descompone térmicamente. Posteriormente, los vapores orgánicos obtenidos se condensan en un tanque de almacenamiento, mientras que los gases no condensables son recirculados al proceso pudiendo ser utilizados como gases de fluidización, en el procedimiento de secado o como combustible para aportar calor al reactor.

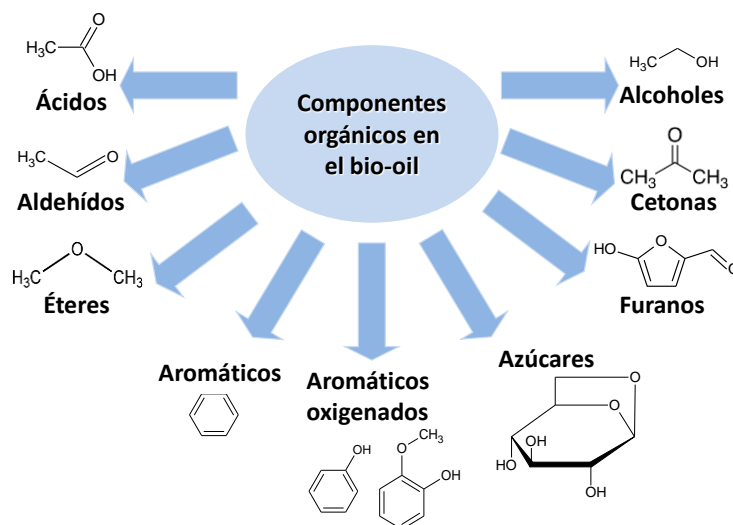


**Figura 2.6. Diagrama de flujo de un proceso de “flash pirólisis” con reactor de lecho burbujeante<sup>33</sup>.**

El bio-oil obtenido a través del proceso de pirólisis rápida contiene una composición en carbono, oxígeno e hidrógeno similar a la biomasa de partida. Se pueden obtener rendimientos del 80 % con respecto a la alimentación seca, dependiendo de las condiciones del proceso y el tipo de biomasa.

Como se muestra en la Figura 2.7, el bio-oil procedente de la pirólisis rápida es una mezcla multicomponente formada principalmente por agua, compuestos oxigenados simples (ácidos, esteroides, alcoholes, cetonas, aldehídos), azúcares, furanos (furfural, hidroximetilfurfural), compuestos fenólicos (fenoles, guayacoles, siringoles) y compuestos de alto peso molecular. Esta heterogeneidad molecular dota al bio-oil de alta inestabilidad<sup>22,35</sup>. Los azúcares y furanos provienen principalmente de la degradación de la

celulosa y la hemicelulosa, mientras que, los compuestos aromáticos oxigenados se producen debido a la descomposición térmica de la lignina.



**Figura 2.7. Compuestos orgánicos presentes en el bio-oil.**

Atendiendo a sus propiedades físico-químicas, recogidas en la Tabla 2.3, los bio-oils de pirólisis rápida presentan una serie de severas limitaciones para su aplicación como combustibles en el sector del transporte, como son su importante contenido de agua, elevada acidez, alta proporción de oxígeno y bajo poder calorífico. En dicha tabla a efectos comparativos, se presentan también las propiedades de los principales combustibles procedentes del petróleo<sup>36</sup>.

**Tabla 2.3. Propiedades del bio-oil de pirólisis rápida y del crudo del petróleo.**

Propiedades físicas	Bio-oil	Combustibles del petróleo
Contenido en humedad (% en peso)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Peso específico	1,2	0,94
Composición elemental (% en peso)		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1
N	0-0,2	0,3
Cenizas	0-0,2	0,1
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidad (a 50°C) (cP)	40-100	180
Sólidos (% en peso)	0,2-1	1

Debido a dichas características, es necesario solventar una serie de inconvenientes de cara a su implementación comercial como combustible en el sector transporte o como aditivo en los combustibles

procedentes del petróleo. Los principales retos que deben ser superados para hacer del bio-oil una alternativa real a los combustibles de origen fósil se describen a continuación:

- Baja miscibilidad con los combustibles derivados del petróleo. Los bio-oils presentan un elevado contenido de oxígeno (35-40 %). Este oxígeno forma parte de más de 300 compuestos, lo que imposibilita su mezcla con los hidrocarburos presentes en los combustibles convencionales<sup>37,38</sup>.
- Elevada acidez. Entre un 7 y un 15 % en peso del bio-oil son ácidos, los cuales confieren a éste un pH de 2-4 y una acidez total de 50-100 mg KOH\*g<sup>-1</sup>. Por lo tanto, son muy corrosivos en contacto con metales como el aluminio, el hierro o el níquel. Debido a esto, para su manipulación y almacenamiento es necesario la utilización de materiales con elevada resistencia a la corrosión<sup>38,39</sup>.
- Alto contenido en agua. La presencia de elevadas cantidades de agua disminuye su densidad energética y la temperatura de inflamación, lo que puede aumentar las dificultades en el momento de la ignición. Por otro lado, puede ayudar a reducir la viscosidad y mejorar la fluidez<sup>38,39</sup>.
- Bajo poder calorífico. El poder calorífico inferior de los bio-oils es bastante menor que el de los combustibles procedentes del petróleo debido a la presencia de elevadas cantidades de agua y oxígeno. Sin embargo la densidad del bio-oil es sensiblemente superior a la de los combustibles procedentes del petróleo; 1,2 g\*ml<sup>-1</sup> frente a 0,8-1,0 g\*ml<sup>-1</sup>. Por lo tanto, la energía contenida en el bio-oil por unidad de volumen puede llegar a alcanzar valores de un 50-60 % con respecto a los combustibles derivados del petróleo<sup>38,39</sup>.
- Destilación y temperatura. El bio-oil procedente de la pirólisis rápida no puede ser destilado debido a su naturaleza altamente reactiva. Durante la destilación, se produce la polimerización de algunos de los componentes más reactivos. Estos bio-oils inician la ebullición por debajo de 100 °C, deteniéndose a 250-280 °C, y dejando un 35-50 % en peso de residuo sólido<sup>40</sup>.
- Elevado contenido en cenizas. El contenido en cenizas, principalmente metales alcalinos, en los bio-oils de pirólisis es alrededor del 0,2 % en peso. Este elevado contenido, puede ser el causante de problemas de erosión, corrosión, formación de depósitos sólidos y problemas varios en los motores y válvulas<sup>38</sup>.

- Alta viscosidad. La viscosidad en los bio-oils puede variar entre 40 y 100 cP (Tabla 2.3). Estos valores dependen de la naturaleza química de la materia prima usada, del contenido final de agua, de la estabilidad térmica y del tiempo de envejecimiento de los bio-oils<sup>38</sup>.

Todas estas limitaciones hacen necesario llevar a cabo un proceso de mejora de los bio-oils con el fin de obtener biocombustibles con propiedades similares a los combustibles convencionales. En el siguiente apartado se va a profundizar en las tecnologías existentes de mejora y estabilización del bio-oil procedente de la pirólisis rápida.

### 2.5. REFINO DE BIO-OILS DE PIRÓLISIS

Según lo descrito en el apartado anterior, los bio-oils obtenidos a partir del proceso de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica presentan una serie de inconvenientes como son elevada viscosidad, inestabilidad térmica y corrosividad, derivadas de su elevado contenido en oxígeno y que limitan su aplicación como combustibles. Por ello, estos bio-oils requieren de procesos adicionales de mejora, principalmente enfocados a disminuir la cantidad de oxígeno e incrementar el ratio H/C, de tal manera que puedan ser introducidos en las infraestructuras actuales de refino y ser empleados directamente como combustibles o bien puedan ser mezclados con combustibles procedentes del petróleo.

Los distintos métodos utilizados para mejorar la calidad de los bio-oils de pirólisis se pueden clasificar en: métodos físicos (filtración, emulsificación, adición de disolventes, etc...) y métodos catalíticos (químicos) de refino. Con respecto a este último grupo, las técnicas más utilizadas y estudiadas en los últimos años han sido el craqueo catalítico utilizando materiales ácidos, los procesos de condensación catalítica y la hidrodesoxigenación catalítica (HDO).

#### 2.5.1. Craqueo catalítico sobre catalizadores ácidos

La finalidad de este proceso es la reducción del contenido en oxígeno de los bio-oils mediante el uso de temperaturas entre 500 y 550 °C, en presencia de catalizadores ácidos como zeolitas, óxidos metálicos y/o catalizadores bifuncionales. El craqueo catalítico de bio-oils es una tecnología similar al proceso de craqueo catalítico utilizado en la industria del petróleo<sup>41,42</sup>. Cuando el craqueo se realiza usando los vapores de pirólisis, previamente a su condensación, el proceso también se puede denominar pirólisis catalítica. Se pueden distinguir dos tipos de pirólisis catalítica: “in situ”, en el cual la biomasa está en contacto directo con



el catalizador en el mismo reactor y “ex situ”, donde se utilizan diferentes zonas en el reactor para la pirólisis y para el craqueo catalítico.

Debido a la complejidad de los vapores generados durante la pirólisis rápida junto con la naturaleza del catalizador pueden producirse simultáneamente un gran número de procesos diferentes como craqueo, oligomerización, aromatización y desoxigenación. En particular, el proceso de desoxigenación se llevaría a cabo mediante varias reacciones como serían las de deshidratación, descarbonilación y descarboxilación; en las cuales la eliminación de oxígeno se produce en forma de  $H_2O$ ,  $CO$  y  $CO_2$ , respectivamente.

Los productos líquidos obtenidos a través de la pirólisis catalítica son en su mayoría hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Este hecho hace que se multipliquen las aplicaciones de su uso, no solo como biocombustible sino como productos químicos.

No obstante, existen algunos inconvenientes intrínsecos al proceso que deben ser superados o minimizados como son una rápida desactivación del catalizador debida a la formación de coque, la presencia de agua y metales procedentes de la biomasa lignocelulósica y el bajo rendimiento hacia la formación de la fracción líquida.

Recientemente Hernando y col.<sup>43</sup> llevaron a cabo un estudio sistemático tanto de la pirólisis térmica como la catalítica con el fin de evaluar el rol de cada una de ellas. Para ello utilizaron zeolita comercial H-ZSM-5 como catalizador y un reactor de lecho fijo con dos zonas independientes (térmica y catalítica). Estos autores observaron que al acoplar la pirólisis catalítica a la térmica se produjo una reducción de la cantidad del bio-oil producido debido a la gran cantidad de oxígeno eliminado mediante reacciones de descarboxilación y descarbonilación. Por otro lado, el uso de zeolitas promovió un aumento en la cantidad de gases y coque, productos cuya formación debe ser minimizada.

Finalmente, llevando a cabo un proceso de optimización tanto de las condiciones de reacción como de las propiedades del catalizador, se puede conseguir un bio-oil de mejor calidad. Sin embargo la pirólisis catalítica no es suficiente para obtener un producto con unas propiedades que lo puedan convertir en una alternativa real a los combustibles fósiles convencionales, por lo tanto es necesario llevar a cabo procesos de mejora adicionales.

### 2.5.2. Reacciones de condensación catalíticas

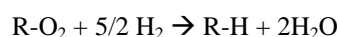
El proceso de mejora y estabilización del bio-oil procedente de la pirólisis rápida requiere la eliminación del oxígeno remanente en éste, el cual forma parte de moléculas como ácidos, aldehídos, ésteres, fenoles, furanos y oligómeros oxigenados<sup>44</sup>. Con tal fin, se han investigado una serie de tratamientos catalíticos basados en reacciones de condensación entre los oxígenos localizados en los grupos polares de las moléculas anteriormente mencionadas. Las reacciones de condensación más estudiadas en los últimos años han sido las de cetonización, condensación aldólica y esterificación. En todas ellas, el oxígeno es eliminado del bio-oil mediante la formación de agua o CO<sub>2</sub>.

- Cetonización: Esta reacción implica la formación de enlaces C-C mediante el acoplamiento de dos ácidos carboxílicos produciéndose la formación de una cetona y eliminando parte del oxígeno en forma de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Este procedimiento es considerado adecuado para reducir la formación de moléculas volátiles así como para disminuir el contenido de oxígeno en el bio-oil debido a su alta concentración de ácidos<sup>45</sup>.
- Condensación aldólica: Durante este proceso se produce la reacción entre dos compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) dando lugar a la formación de una molécula intermedia llamada aldol que, tras una serie de reacciones de deshidratación, promueve la formación de una cetona insaturada y una molécula de agua. Este proceso tiene un gran interés dentro de las técnicas de mejora del bio-oil debido a que éste presenta un elevado contenido tanto en aldehídos como cetonas y, además, a través de esta reacción no solo se disminuye el ratio O/C, sino que también se produce un aumento de la longitud en las cadenas de los compuestos químicos.
- Esterificación: Durante esta reacción los ácidos carboxílicos reaccionan con los alcoholes orgánicos para dar lugar a la formación de ésteres. Por lo tanto, la esterificación promueve una reducción en la concentración de ácidos presentes en el bio-oil, lo que conlleva una disminución tanto de la corrosividad como de la acidez, además de un aumento del poder calorífico.

### 2.5.3. Hidrotratamiento: hidrodeshidrogenación catalítica (HDO)

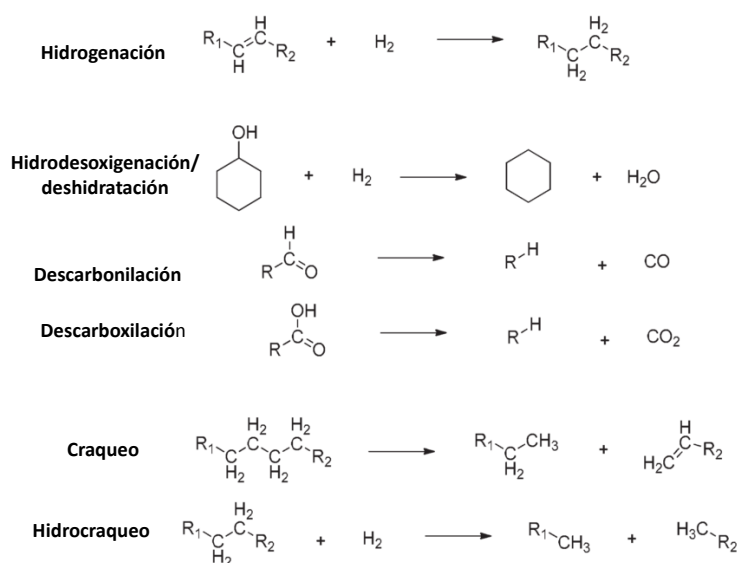
En los últimos años, la mejora del bio-oil, obtenido a través de la pirólisis rápida, mediante hidrotratamiento ha generado gran interés dentro de la comunidad científica, ya que se considera un método muy efectivo y prometedor para eliminar el oxígeno de las moléculas presentes en éste. El hidrotratamiento es uno de los procesos más importantes en la industria del petróleo, en el cual se lleva a cabo la eliminación de azufre, de nitrógeno y de oxígeno mediante reacciones de hidrosulfuración, hidrosnitrogenación e hidrodeshidrogenación, respectivamente. En numerosas ocasiones estos hidrotratamientos se encuentran acompañados de procesos de hidrogenación (saturación) de olefinas y compuestos aromáticos.

Para el caso particular de la hidrodeshidrogenación, el oxígeno presente en los compuestos orgánicos es eliminado en forma de agua mediante el uso de una fuente de hidrógeno. Por lo tanto el esquema de reacción sería el siguiente:



La reducción del contenido en oxígeno presente en el bio-oil durante el proceso de hidrodeshidrogenación se realiza mediante saturación de dobles enlaces C=O, a través de la ruptura de enlaces C-O y mediante la formación de enlaces C-H. Además, durante las reacciones de eliminación de oxígeno también se promueve la saturación de los anillos aromáticos debido a la presencia de hidrógeno en exceso. Habitualmente, el proceso de hidrodeshidrogenación se realiza empleando altas presiones de hidrógeno (30-150 bar), elevadas temperaturas de reacción (200-350 °C) y en presencia de un catalizador heterogéneo.

Además de las reacciones anteriormente expuestas, dependiendo del catalizador utilizado y debido a la complejidad del alimento (bio-oil), durante el proceso de hidrodeshidrogenación pueden producirse otra serie de reacciones secundarias como pueden ser: reacciones de descarboxilación, descarbonilación, craqueo e hidrocraqueo. Estas reacciones se encuentran recogidas en la Figura 2.8.



**Figura 2.8. Reacciones principales y secundarias en el proceso de HDO<sup>41,46</sup>.**

La eliminación de oxígeno en forma de CO, mediante reacciones de descarbonilación, no es deseable en el proceso de HDO, puesto que lleva consigo una disminución del contenido energético del bio-oil debido a la pérdida de un átomo de carbono por cada átomo de oxígeno extraído. Por lo tanto, la eliminación de oxígeno mediante deshidratación (desoxigenación directa) es la ruta que se debe priorizar. La ruta de desoxigenación directa es preferible a la hidrogenación con objeto de minimizar el consumo de hidrógeno y mantener un alto contenido de compuestos aromáticos.

El proceso de HDO conlleva un aumento tanto de la densidad energética como de la estabilidad y una reducción de la viscosidad del bio-oil de pirólisis<sup>41</sup>. Adicionalmente, si se consigue priorizar la eliminación del oxígeno mediante deshidratación, se obtiene agua como subproducto de reacción, que es medioambientalmente inocua.

Entre los inconvenientes de este proceso hay que destacar la alta tasa de formación de coque, debido a la naturaleza reactiva del bio-oil procedente de la pirólisis rápida, que produce un ensuciamiento y posterior desactivación del catalizador. Para solventar este inconveniente se podría co-procesar el bio-oil de pirólisis con los productos procedentes de las refinerías del petróleo<sup>47,48</sup>.

## 2.6. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO) DE BIO-OILS

Las reacciones que tienen lugar en el proceso de hidrodeseoxigenación son termodinámicamente favorables y muy exotérmicas, pero no suelen producirse en ausencia de un catalizador, ya que necesitan elevadas temperaturas de reacción para que se lleven a cabo a una velocidad apreciable. Esto es debido a la gran estabilidad que posee la molécula de hidrógeno, la cual necesita la presencia de un catalizador capaz de adsorberla químicamente y que, posteriormente, debilite y rompa el enlace que une los dos átomos de hidrógeno. Adicionalmente, un sistema catalítico idóneo debería presentar una buena resistencia a la desactivación y una elevada eficacia en el proceso de eliminación de oxígeno.

Se han desarrollado numerosos sistemas catalíticos con diferentes fases activas y soportes para el proceso de HDO. Entre todos ellos, destacan, por su mayor actividad catalítica, los catalizadores basados en sulfuros metálicos (catalizadores usados en la industria de refinado del petróleo), metales preciosos y de transición, nitruros y carburos metálicos, y fosfuros metálicos. Como soportes se han utilizado un amplio rango de materiales (carbones,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ , zeolitas, etc...) con diferentes propiedades físico-químicas y estructurales. En la Tabla 2.4 se recogen los catalizadores más empleados hasta el momento en la reacción de hidrodeseoxigenación.

**Tabla 2.4. Clasificación de los catalizadores más empleados en reacciones de HDO.**

FASE ACTIVA	CATALIZADORES
Sulfuros metálicos	NiMoS, CoMoS, $MoS_2$ , NiMoS/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , CoMoS/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , $MoS_2/\gamma$ - $Al_2O_3$ , CoMoS/ $TiO_2$ , CoMoS/ $ZrO_2$ , CoMoS/C, $MoS_2/C$
Metales nobles	Pt/ $Al_2O_3$ , Pt/HY zeolite, Rh/ $ZrO_2$ , Rh/ $SiO_2$ , Ru/C, Pd/C, Pd/C, Pd/HZSM-5
Metales de transición	Fe/ $SiO_2$ , CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , CoMo/C, Co-Mo-B, $MoO_3$ , NiMo/ $Al_2O_3$ , NiMo/ $Al_2O_3$ - $SiO_2$
Nitruros y carburos metálicos	$Mo_2N$ , CoMoN, Ni-Mo-B, $Mo_2C$
Fosfuros metálicos	$Ni_2P/SiO_2$ , NiMoP/ $SiO_2$ , MoP/ $SiO_2$ , $Co_2P/SiO_2$ , $Fe_2P/SiO_2$ , WP/ $SiO_2$ , $Ni_2P/ZSM-5$ , $Ni_2P/USY$ , $Ni_2P/ASA$ , $Ni_2P/FCC$

En los siguientes apartados se recoge un estudio más detallado de los catalizadores más ampliamente utilizados en las reacciones de HDO de compuestos modelo oxigenados presentes en los bio-oils de pirólisis.

### 2.6.1. Catalizadores basados en sulfuros metálicos

Los catalizadores compuestos por sulfuros metálicos han sido ampliamente utilizados en las reacciones de hidrotreatment llevadas a cabo en la industria del petróleo para la eliminación de azufre y de nitrógeno. En el proceso HDO de bio-oils se han empleado sistemas catalíticos basados en sulfuros metálicos, entre los que destacan, el sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y combinaciones de éste con níquel o cobalto ( $\text{CoMoS}$  y  $\text{NiMoS}$ ). Como soportes se han utilizado alúmina, carbón activo o arcillas porosas<sup>49-55</sup>. En estos sistemas catalíticos el Co y el Ni se utilizan como promotores que donan electrones a los centros activos presentes en el Mo<sup>56</sup>. De esta manera, se debilita el enlace entre el azufre y el molibdeno, que genera un centro vacante de azufre, el cual actúa como centro activo. Por esta razón, la forma no sulfurada de estos catalizadores muestra menos actividad que los mismos catalizadores sulfurados<sup>57</sup>, indicando que la presencia de una fuente de azufre juega un papel muy importante y beneficioso. En los procesos de refinado del petróleo, estos sistemas catalíticos se mantienen en forma sulfurada debido a la presencia de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  producido en las reacciones de HDS. Sin embargo, en las reacciones de HDO de los bio-oils, los cuales no contienen cantidades apreciables de azufre, la forma sulfurada de estos materiales no es estable. Estos sistemas catalíticos se convertirían en óxidos debido a la presencia de compuestos oxigenados, a menos que se añadiera una fuente externa adicional de azufre<sup>58,59</sup>, lo que produciría una contaminación en el producto final. Asimismo, al producirse la combustión del mismo, se emitirían óxidos de azufre a la atmósfera.

Otro de los principales inconvenientes del uso de catalizadores basados en sulfuros metálicos, principalmente aquellos soportados sobre alúmina, es el envenenamiento de los mismos debido al agua generada durante la reacción de HDO. Este efecto ha sido extensamente estudiado por diversos autores. Senol y col.<sup>60</sup> estudiaron la reacción HDO de ésteres alifáticos usando catalizadores de CoMo y NiMo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina. Demostraron que el agua formada durante la reacción producía un efecto negativo sobre la conversión de ésteres y una inhibición de las reacciones de desoxigenación sobre los catalizadores, siendo estos efectos más acusados en el caso de CoMo. Además, dichos autores comprobaron que la adición de  $\text{H}_2\text{S}$  contribuía a mejorar la actividad de los dos catalizadores utilizados compensando la desactivación de los mismos por la formación de agua, aunque se produjeron cambios importantes en la distribución de productos.

La influencia del agua generada sobre la actividad de las reacciones de HDO también fue estudiada por Laurent y col.<sup>61</sup> mediante el uso del catalizador NiMoS soportado sobre  $\gamma$ -alúmina. En este caso, el agua

causó una disminución de la actividad catalítica, sin embargo, no llevó consigo un cambio en la selectividad de hidrogenación-hidrogenolisis.

Por otro lado, Ferrari y col.<sup>62</sup> investigaron el efecto de la presión parcial del H<sub>2</sub>S en la reacción de HDO de una mezcla de compuestos modelo, incluyendo guayacol. Observaron que, aumentando la presión parcial de H<sub>2</sub>S, se producía una inhibición de las reacciones de hidrogenolisis e hidrogenación promoviendo las reacciones de desoxigenación y disminuyendo el consumo de hidrógeno.

Entre las mayores ventajas del uso de sulfuros metálicos como sistemas catalíticos en la reacción de hidredesoxigenación se encuentra una elevada resistencia al envenenamiento causado por la presencia de impurezas en la alimentación.

### 2.6.2. Catalizadores basados en metales nobles y de transición

Los catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt, Ru o Rh) se han estudiado como alternativa a los compuestos sulfurados en las reacciones de hidredesoxigenación de los bio-oils de pirólisis, puesto que son más activos a menores temperaturas de reacción y son capaces de inhibir reacciones térmicas secundarias que dan lugar a la formación de coque y a la desactivación del catalizador. Sin embargo, este tipo de catalizadores favorece las reacciones de hidrogenación-desoxigenación mientras que los catalizadores de hidrotratamiento basados en sulfuros metálicos promueven reacciones de desoxigenación directa bajo condiciones de operación similares, lo que produce un aumento del consumo de hidrógeno. Estos metales nobles pueden ser soportados sobre materiales con alta estabilidad hidrotérmica, como carbones activos, zeolitas y SBA-15; evitando de esta manera el envenenamiento del sistema catalítico por la formación de agua.

Gao y col.<sup>63</sup> estudiaron el comportamiento catalítico de cuatro metales nobles (Pd, Pt, Rh, y Ru) soportados sobre carbón activo, en la reacción de HDO de guayacol, usando un reactor de lecho fijo. El Pt fue la fase activa que mostró una mayor actividad, el cual apenas sufrió desactivación durante 5 h de reacción. A través de los estudios de caracterización llevados a cabo, observaron la formación de depósitos poliaromáticos, especialmente de compuestos con anillos condensados, que, a mayores tiempos de reacción, podrían promover la desactivación del catalizador.

En este sentido, Gutiérrez y col.<sup>64</sup> también publicaron sobre la actividad catalítica de varios catalizadores en forma mono y bimetálica de Pd, Pt y Rh soportados sobre óxido de zirconio y compararon

los resultados obtenidos con un catalizador sulfurado de hidrotratamiento convencional CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La actividad catalítica decreció en el siguiente orden:



Observándose una menor desactivación en el caso de Rh debido a la menor formación de residuos carbonosos.

Por otro lado, Elliott y col.<sup>65</sup> también estudiaron la reacción de hidrodesoxigenación de guayacol junto con furfural y ácido acético, como compuestos representativos del bio-oil de pirólisis, utilizando catalizadores de rutenio y paladio soportados sobre carbón activo. Bajo las condiciones utilizadas (150-350 °C, 138 bar y 4 horas de reacción) se observó que tanto la temperatura de reacción como la naturaleza del catalizador tuvieron un efecto importante sobre los productos de reacción. El catalizador de rutenio promovió mejores resultados catalíticos que el de paladio y, además, permitió trabajar a temperaturas más bajas (50-100 °C).

Numerosas investigaciones han llevado a cabo experimentos de HDO utilizando catalizadores bimetálicos. Por ejemplo, en la reacción de HDO de guayacol, la combinación de Rh con Pt y con Pd mostraron mejores resultados que los observados con Pt y Pd mono metálicos<sup>64</sup>.

No obstante, el número de estudios en los cuales se haya utilizado estos catalizadores para la reacción de hidrodesoxigenación de bio-oils reales es bastante reducido. En este sentido, Wildschut y col.<sup>57</sup> utilizaron catalizadores de Ru y Pd soportados sobre carbón activo, TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la reacción de HDO de bio-oils reales y compararon los resultados con los obtenidos con catalizadores de hidrotratamiento convencionales (NiMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El catalizador Ru/C resultó ser más activo que los catalizadores de hidrotratamiento debido a los más mayores niveles de desoxigenación alcanzados.

Aunque los sistemas catalíticos basados en metales nobles hayan mostrado una alta actividad catalítica para la reacción de HDO, presentan ciertas desventajas como su elevado precio, un elevado consumo de hidrógeno debido a la alta capacidad de hidrogenación de anillos aromáticos que poseen y una baja resistencia al envenenamiento en presencia de pequeñas cantidades de azufre<sup>53,57,64,66-69</sup>. Como alternativa, numerosas investigaciones se han centrado en el estudio de metales de transición soportados, los cuales son más económicos que los metales nobles y presentan una buena capacidad hidrogenante<sup>70-73</sup>. En este sentido, Olcese y col.<sup>74</sup> estudiaron la utilización de hierro soportado sobre sílice (Fe/SiO<sub>2</sub>) en reacciones de HDO de guayacol con el fin de obtener altas conversiones con un mínimo consumo de H<sub>2</sub>. En este estudio,



se obtuvieron elevadas selectividades hacia la formación de benceno, tolueno y xileno; promoviendo la presencia de anillos aromáticos sin hidrogenar, lo que conllevó a un menor consumo de  $H_2$ .

Asimismo, la reacción HDO de anisol fue investigada por Sankaranarayanan y col.<sup>75</sup> utilizando catalizadores de Ni y Co soportados sobre SBA-15, Al-SBA-15 y ZSM-5 de porosidad jerarquizada. Se demostró que existía un efecto sinérgico entre la naturaleza del soporte h-ZSM-5 y el Ni, que promovió una elevada conversión de anisol junto con un alta selectividad hacia la formación de compuestos desoxigenados.

Adicionalmente, un importante número de investigaciones se han centrado en la utilización de catalizadores bimetalicos en experimentos de HDO. En este sentido, Ardiyanti y col.<sup>76</sup> estudiaron el uso de catalizadores de Ni-Cu soportados sobre  $\delta-Al_2O_3$ , variando el ratio de Ni/Cu, y empleando anisol como sustrato modelo. Estos autores observaron conversiones más bajas cuando utilizaron el níquel mono metálico, en comparación con el bimetalico, debido a la menor incorporación de níquel sobre  $Al_2O_3$  cuando el cobre forma parte del catalizador, promoviendo una menor formación de espinelas de níquel que las generadas en el níquel mono metálico soportado. Por otro lado, Zang y col.<sup>77</sup> utilizaron esta misma combinación metálica de Ni-Cu, en este caso soportados sobre óxidos de  $ZrO_2-SiO_2$ , en la reacción de hidrodeseoxigenación de guayacol, observando un incremento de las propiedades ácidas del sistema al incrementar la carga de Cu. Este incremento se tradujo en un aumento de la selectividad hacia la formación de hidrocarburos cíclicos.

### 2.6.3. Catalizadores basados en nitruros metálicos

Otros materiales que han presentado resultados prometedores en los procesos de hidrotratamiento son los nitruros metálicos. Por esta razón, son unos de los sistemas catalíticos alternativos que se están estudiando en los procesos de HDO. Su elevada actividad catalítica se atribuye a la diferencia de electronegatividad existente entre el metal y los átomos de nitrógeno, que produce la formación de sitios activos ácidos y básicos. Además, estos catalizadores poseen una alta resistencia a la oxidación, se preparan de manera sencilla, con un bajo coste de producción y presentan un bajo consumo de hidrógeno durante la reacción.

En las reacciones de HDO, el nitrógeno presente en los catalizadores de nitruros metálicos puede ser liberado de la estructura del catalizador y depositarse sobre la superficie del mismo pudiendo actuar como centro activo mejorando la actividad catalítica en estos materiales<sup>78</sup>. El nitruro metálico más estudiado en los procesos de HDO de compuestos modelo ha sido el  $Mo_2N$ <sup>79</sup>. En este sentido, Ghampson y col.<sup>80,81</sup> usaron  $Mo_2N$  para catalizar la reacción de HDO de guayacol, observando que, entre todas las distintas fases

disponibles de este catalizador, la fase  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  fue la que mostró una mayor conversión de guayacol además de una elevada selectividad hacia la formación de fenol. Adicionalmente, estos mismos autores realizaron experimentos de HDO usando un nitruro bimetalico (CoMoN). Este nitruro bimetalico exhibió mayor selectividad hacia la formación de compuestos desoxigenados que el nitruro mono metalico, aunque la actividad total de este último fue mayor.

### 2.6.4. Catalizadores basados en fosfuros metalicos

Los fosfuros de metales de transición han sido estudiados de forma exhaustiva para las reacciones de hidrotamiento del petróleo, especialmente en reacciones de hidrosulfuración e hidrosnitrogenación, obteniéndose excelentes resultados. Por este motivo, en los últimos años, han aumentado el número de investigaciones sobre sus aplicación en la reacción HDO de bio-oils de pirólisis<sup>70-72,82-86</sup>. La naturaleza, estructura y proceso de síntesis de los fosfuros metalicos han sido descritos en diferentes publicaciones<sup>86-88</sup>. Esencialmente, los fosfuros metalicos poseen propiedades similares a las que tienen los compuestos como los carburos, nitruros y boruros metalicos. Asimismo, combinan las propiedades de los materiales metalicos y los ceramicos, por lo que son unos excelentes conductores de calor y electricidad, poseen una gran dureza y tienen una alta estabilidad química y térmica. Sin embargo, estos compuestos poseen una estructura cristalina muy diferente a la de los carburos y nitruros metalicos<sup>87</sup>. En estos últimos, los átomos de carbono y nitrógeno se sitúan en los espacios intersticiales entre los átomos metalicos para formar redes cristalinas simples. Por el contrario, en los fosfuros, la red cristalina está formada por prismas triangulares donde los átomos metalicos se sitúan rodeando al átomo de fósforo. Esto se debe a que el radio atómico del fósforo (0,109 nm) es sustancialmente más grande que el del carbono (0,071 nm) o el nitrógeno (0,065 nm), por lo que no encaja en los huecos octaédricos de la red cristalina metalica. Estos fosfuros metalicos también pueden ser soportados sobre materiales con distintas propiedades físico-químicas y estructurales con objeto de conseguir mejores resultados catalíticos.

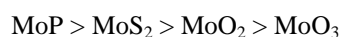
Un gran número de investigaciones se han centrado en la búsqueda de la relación óptima Me/P con el fin de obtener la fase del fosfuro metalico más activa para la reacción de HDO. En este sentido Wu y col.<sup>89</sup> sintetizaron una serie de fosfuros de níquel con distintos contenidos de fósforo y evaluaron su actividad catalítica en reacciones HDO de guayacol. El contenido de fósforo presente afectó a la formación y composición de la fase activa y, consecuentemente, a la actividad catalítica de los distintos fosfuros metalicos formados.  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  y  $\text{Ni}_3\text{P}$  fueron los fosfuros metalicos obtenidos atendiendo a los diferentes ratios Ni/P

empleados: 1, 2 y 3, respectivamente. La conversión de guayacol en la reacción HDO disminuyó en el siguiente orden  $\text{Ni}_3\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$ , siendo  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  el material que mayor selectividad produjo hacia la formación de fenol, benceno y otros compuestos desoxigenados. Por lo tanto, fue necesario un exceso de fósforo, con respecto a la cantidad estequiométrica, para obtener la más fase activa, que resultó ser la fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

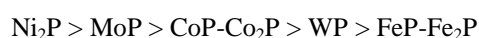
Diversos estudios se han centrado en comparar la actividad catalítica de fosfuros metálicos con otros tipos de sistemas catalíticos para la reacción de HDO de compuestos modelo del bio-oil. En este sentido, Zhao y col.<sup>71</sup> compararon una serie de fosfuros metálicos con un catalizador convencional sulfurado ( $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la reacción HDO de guayacol. Estos autores obtuvieron unas conversiones más elevadas utilizando los fosfuros metálicos en lugar del catalizador sulfurado, el cual se desactivó rápidamente. Sin embargo, sobre los fosfuros metálicos se produjo una mayor formación de coque debido a la tendencia de los centros ácidos, presentes en los catalizadores de fosfuros, en producir reacciones de desmetilación. Dichos autores observaron que la actividad catalítica en reacciones de HDO de guayacol seguía la siguiente tendencia:



Del mismo modo, Whiffen y col.<sup>72,82</sup> usaron el material MoP como catalizador para la reacción de HDO de 4-metilfenol y compararon los resultados con otros catalizadores que contenían molibdeno. Observando que la actividad catalítica en la reacción de HDO de 4-metilfenol seguía el siguiente orden decreciente:



Entre las ventajas que ofrece el uso de fosfuros de metales de transición como catalizadores en la reacción de hidrodeseoxigenación se encuentra el menor consumo de hidrógeno, en comparación con otros sistemas catalíticos, para obtener una actividad catalítica similar. Este hecho fue corroborado por Chen y col.<sup>90</sup> que compararon la actividad catalítica, en la reacción HDO de laurato de metilo, de diferentes fosfuros metálicos (Ni, Co, Fe, Mo y W) soportados sobre  $\text{SiO}_2$  con los del material  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ . Los resultados obtenidos mostraron que la actividad catalítica disminuyó en el siguiente orden:



Sin embargo, al comparar distintos fosfuros de níquel con níquel metálico, la actividad catalítica mostró la siguiente tendencia:



Los catalizadores de fosforo de níquel consumieron menor cantidad de hidrógeno que el níquel metálico para llevar a cabo la reacción de HDO debido a la menor actividad de los fosforos metálicos para realizar reacciones de craqueo, en las cuales se produce la ruptura del enlace C-C mediante la incorporación de una molécula de hidrógeno.

Atendiendo a la revisión bibliográfica que se ha realizado en el presente apartado, se puede concluir que se han utilizado una amplia variedad de sistemas catalíticos para la reacción de HDO de compuestos modelo presentes en el bio-oil de pirólisis, entre los que destacan los fosforos de metales de transición debido a que son relativamente baratos, el consumo de hidrógeno durante la reacción es el más bajo de los catalizadores estudiados y, teniendo en cuenta los estudios realizados, ofrecen resultados muy prometedores en el proceso de mejora de bio-oils procedentes de la pirólisis rápida.

### 2.6.5. Materiales utilizados como soportes catalíticos en las reacciones de HDO

Hasta ahora, la revisión bibliográfica de los sistemas catalíticos utilizados en las reacciones de HDO se ha centrado en los distintos tipos de fases activas frecuentemente empleadas en este tipo de reacciones. Sin embargo, es importante remarcar el papel importante que juega el soporte, tanto en la conversión como en la selectividad, en este tipo de reacciones catalíticas. Adicionalmente, teniendo en cuenta que los bio-oils de pirólisis presentan un gran número de moléculas diferentes y, algunas de un tamaño importante, resulta necesario utilizar soportes catalíticos con tamaños de poro lo suficientemente grandes para evitar o reducir los posibles problemas difusionales.

Hasta el momento, uno de los soportes más utilizados en la reacción de HDO ha sido la alúmina debido a su elevado carácter ácido. Un gran número de publicaciones se han centrado en el estudio de dicho material como soporte para la reacción HDO de guayacol<sup>51,91</sup>. En todas estas investigaciones, la utilización de alúmina como soporte promovió la formación de elevadas cantidades de coque debido a la gran concentración de centros ácidos sobre su superficie, principalmente, centros Lewis de naturaleza débil, los cuales han sido señalados por numerosos autores como los promotores de la formación de coque durante el proceso de HDO<sup>91</sup>.

Recientemente, diversos trabajos se han centrado en el desarrollo de nuevos soportes que sean capaces de disminuir el consumo de hidrógeno, aumentado la selectividad hacia el proceso de

desoxigenación directa, minimizando la formación de coque. En este sentido, Echeandia y col.<sup>92</sup> evaluaron el uso de catalizadores de Ni-W soportados sobre carbones activos en la reacción HDO de fenol, observando una menor formación de coque sobre el carbón en comparación con la alúmina.

Sepúlveda y col.<sup>93</sup> también compararon la actividad de la alúmina con la del SiO<sub>2</sub>, utilizando ReS<sub>2</sub> como fase activa, en la reacción HDO de guayacol. Principalmente, observaron que el sistema catalítico ReS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovía una mayor velocidad inicial de conversión de guayacol debido a la transformación directa de éste a fenol mediante reacciones de desmetilación. No obstante, el material ReS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mostró mayor actividad hidrodesoxigenante debido a la mayor formación de compuestos desoxigenados.

Por otro lado, varias investigaciones han evaluado el uso de materiales mesoporosos como soportes, debido a que por su mayor tamaño de poro pueden permitir una correcta difusión de los reactivos y minimizar el posible bloqueo por deposición de coque. Con tal fin, Loricera y col.<sup>52</sup> investigaron el empleo de sílices mesoporosas ordenadas, tipo SBA-15 y SBA-16, soportadas con CoMoW en la reacción HDO de anisol. Siguiendo esta línea, Ghampson y col.<sup>80</sup> compararon la actividad catalítica de los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SBA-15 impregnados con nitruro de molibdeno en la reacción HDO de guayacol. Estos autores observaron que el material soportado sobre SBA-15 obtuvo un mayor ratio fenol/catecol en los productos obtenidos en comparación con el soportado sobre alúmina. La menor formación de catecol cuando se usó SBA-15 como soporte se puede considerar una ventaja puesto que se minimiza la formación de coque y, por lo tanto, el bloqueo de los canales mesoporosos.

Yang y col.<sup>94</sup> profundizaron en la influencia del soporte seleccionado en la selectividad hacia la formación de productos aromáticos en la reacción HDO de anisol. Para ello, soportaron níquel metálico en una serie de materiales con diferentes propiedades físico-químicas y estructurales como son: SBA-15, Al-SBA-15,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un carbón microporoso, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>. Los resultados de esta investigación mostraron que el material Ni/C, aunque presentaba conversiones similares a las mostradas por los materiales Ni/SBA-15, Ni/Al-SBA-15 y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovía una menor selectividad hacia la formación de compuestos desoxigenados en comparación con el resto. Los materiales Ni/C, Ni/TiO<sub>2</sub> y Ni/CeO<sub>2</sub> exhibieron selectividades significativas hacia la formación de compuestos aromáticos. En este sentido, estos autores concluyeron que la formación de coque sobre las partículas de níquel promovía una pérdida de la capacidad de hidrogenación y por lo tanto una mejora en la capacidad de producción de compuestos aromáticos.

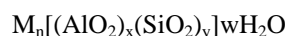
Por último, Zarchin y col<sup>95</sup> investigaron el comportamiento catalítico de la fase Ni<sub>2</sub>P soportada sobre una sílica comercial y una zeolita HY en la reacción HDO del bio-oil procedente de la soja. A partir de los resultados obtenidos, estos autores observaron que el material Ni<sub>2</sub>P/HY favoreció tanto reacciones de hidrotratamiento como de hidrocrqueo, las cuales permitieron obtener un elevado grado de desoxigenación y promovieron la formación de una elevada cantidad de productos representativos de los combustibles fósiles convencionales. Estos resultados ponen de manifiesto el creciente interés en el desarrollo de catalizadores bifuncionales para la reacción de HDO, que contengan centros activos tanto ácidos como metálicos.

Atendiendo a lo comentado en este apartado, se puede concluir que un soporte adecuado para la reacción de hidrodeseoxigenación tiene que poseer unas características tanto físico-químicas como estructurales capaces de conseguir la estabilización de las partículas de fase activa así como promover el mayor grado de dispersión posible, con el fin de obtener una elevada conversión y un alto grado de desoxigenación. En este sentido, se puede inferir que existen dos características fundamentales a tener en cuenta en la selección de un soporte adecuado como son la porosidad y la acidez.

En los siguientes apartados se procederá a describir brevemente los materiales utilizados como soporte en la presente Tesis Doctoral.

### 2.7. MATERIALES ZEOLÍTICOS

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con elevado grado de cristalinidad que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro comprendidos entre 3 y 10 Å. Presentan una estructura tridimensional definida por unidades tetraédricas de SiO<sub>4</sub> y (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, que se encuentran conectadas entre sí mediante átomos de oxígeno formando uniones T-O-T, donde T corresponde al átomo de Si, Al u otros heteroátomos. La carga negativa generada por la introducción de especies Al<sup>3+</sup> es compensada por la presencia de distintos cationes monovalentes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>), divalentes (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) o trivalentes (La<sup>3+</sup>) que se alojan en el interior de las cavidades y de los canales de la estructura porosa generando regiones altamente reactivas debido al campo electrostático asociado. La gran mayoría de estos centros activos tienen carácter ácido, los cuales son muy útiles en reacciones que requieren la ruptura de cadenas hidrocarbonadas. La fórmula empírica de los materiales zeolíticos es la siguiente:

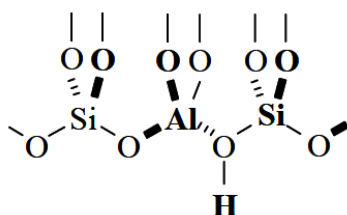


Donde  $n$  es la valencia del catión  $M$ ,  $w$  es el número de moléculas de agua por unidad de celda,  $x + y$  representan el número total de unidades tetraédricas por celda<sup>96</sup>.

Las zeolitas pueden encontrarse libremente en la naturaleza (zeolitas naturales) o bien prepararse mediante diversos procesos en el laboratorio (zeolitas sintéticas). Atendiendo a su aplicación catalítica, las zeolitas sintéticas son las más importantes, debido a su mayor pureza y a la ausencia de imperfecciones cristalinas. Según la IZA (International Zeolite Association), actualmente se conocen más de 230 estructuras zeolíticas sintéticas, que difieren en el tamaño, forma y conectividad de sus canales, pudiendo contener anillos de entre 8 y 30 miembros<sup>97</sup>. De hecho, la posibilidad de modificar sus propiedades estructurales así como su acidez es una de las características más importantes que presentan estos materiales. Las estructuras de zeolita se clasifican mediante un código de tres letras, siendo las más importantes, por sus aplicaciones comerciales, las zeolitas A (estructura LTA), Y (FAU), X (FAU), ZSM-5 (MFI) y mordenita (MOR).

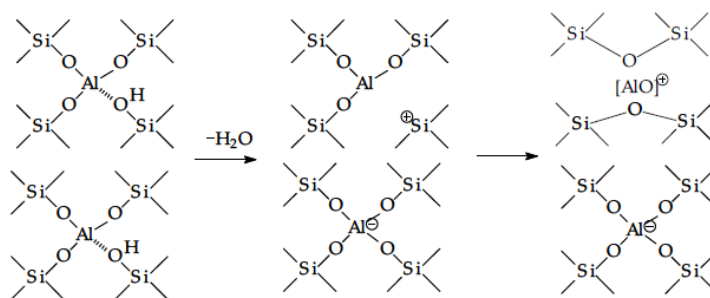
Los materiales zeolíticos se pueden clasificar en función del tamaño de poro, el cual viene determinado por el número de átomos T que forman el anillo que define la apertura del canal. Según este criterio, existen zeolitas con un tamaño de poro pequeño (8 átomos T), de poro medio (10 átomos T), poro grande (12 átomos T) y poro ultragrande ( $> 12$  átomos T). Asimismo, estos materiales también se pueden clasificar, atendiendo al contenido de aluminio en su estructura, en zeolitas de relación Si/Al baja ( $< 5$ ), media (5-10) y alta ( $> 10$ ).

Como se ha comentado anteriormente, la funcionalidad ácida de las zeolitas se debe a la presencia de carga negativa neta asociada a cada átomo de aluminio incorporado a la estructura. Si esta carga es compensada mediante un protón enlazado a un oxígeno, que actúa de puente entre un átomo de Si y otro de Al, el grupo hidroxilo formado ( $=O-H$ ) presenta un enlace mucho menos estable que el existente cuando se compensa la carga de un oxígeno unido a dos átomos de silicio (grupo silanol). Esto hace que el grupo hidroxilo sea capaz de ceder el protón, convirtiéndolo en un centro ácido tipo Brönsted. Este tipo de acidez se encuentra representada en la Figura 2.9.



**Figura 2.9. Centro ácido tipo Brönsted en una zeolita.**

Por otro lado, las zeolitas también presentan centros ácidos tipo Lewis, capaces de aceptar pares de electrones. Éstos se forman tras la deshidroxilación y la desaluminización de las zeolitas y pueden aparecer en forma de aluminio o silicio tri-coordinados ( $\equiv\text{Al}$ ,  $\equiv\text{Si}^+$ ), y/o como aluminio extra-red conteniendo especies tipo  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  como se observa en la Figura 2.10. Este tipo de centros ácidos son inestables en tratamientos con vapor de agua a altas temperaturas, lo que provoca la extracción de aluminio de la estructura, generando especies de Al extra-red.



**Figura 2.10. Formación de centros ácidos tipo Lewis en una zeolita.**

Aunque la cantidad de centros ácidos presentes en una estructura zeolítica se encuentra directamente relacionada con el número de átomos trivalentes (T), la fuerza ácida asociada a cada uno de ellos depende de diversos factores como la relación Si/T, el tipo de átomo T, la geometría, el grado de intercambio iónico, etc.

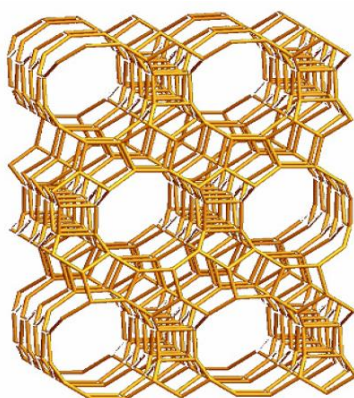
Adicionalmente, los materiales zeolíticos también pueden poseer propiedades básicas o redox, dependiendo de la funcionalización lograda a través de la introducción de diferentes elementos químicos, distintos al aluminio, en su estructura. De esta manera, se puede llevar a cabo la sustitución de los átomos de Si o Al, en la red cristalina, por elementos que acepten una coordinación tetraédrica con el oxígeno como pueden ser: Ti, V, Be, Ga, Zn, Cr, Fe, etc...

Por otro lado, estos materiales se caracterizan por poseer una elevada superficie específica, debido a su carácter microporoso, y una gran capacidad de adsorción, la cual puede ser controlada para obtener materiales con diferente grado de carácter hidrofóbico/hidrofílico. Estas características, junto con su gran estabilidad térmica e hidrotérmica, sitúan a las zeolitas como materiales idóneos para multitud de aplicaciones como intercambiadores iónicos, adsorbentes o catalizadores heterogéneos.



### 2.7.1. Zeolita Beta

La zeolita Beta fue sintetizada por primera vez por Wadlinger y col.<sup>98</sup> en el año 1967 y presenta una estructura zeolítica tipo BEA según la clasificación de la IZA. Este tipo de estructura, como se puede observar en la Figura 2.11, posee tres sistemas de canales: dos de ellos son ortogonales lineales y perpendiculares a la dirección (001), siendo su apertura de aproximadamente de 6,6 x 6,7 Å. El tercer sistema de canales es perpendicular a la dirección (100) con una apertura de 5,6 x 5,6 Å. Los tres tipos de canales están formados por anillos de 12 tetraedros<sup>99</sup>.



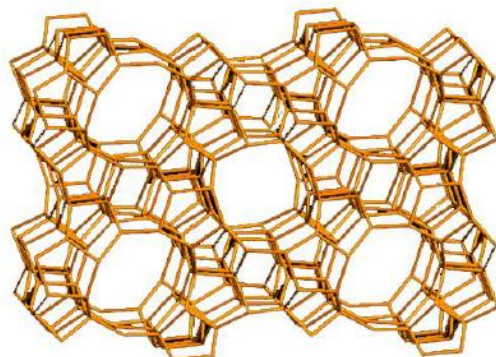
**Figura 2.11. Estructura tridimensional de la zeolita Beta.**

Habitualmente la relación Si/Al de la zeolita Beta suele estar comprendida entre 10 y 100, aunque se pueden obtener materiales con relaciones más elevadas o, incluso, puramente silíceas<sup>100</sup>. Dado que este material presenta un tamaño de poro relativamente grande y una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica, sus aplicaciones catalíticas en la industria petroquímica han crecido en los últimos años<sup>101</sup>.

### 2.7.2. Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) fue sintetizada por primera vez en 1972 por Argauer y Landolt.<sup>102</sup> y, hoy en día, es una de las más utilizadas en la industria del petróleo debido a que su estructura y acidez, le confiere una elevada actividad y selectividad en numerosos procesos catalíticos. Esta zeolita posee una tipología MFI que se basa en un sistema tridimensional de canales con dos sistemas limitados por anillos de diez miembros. Esta zeolita es miembro de la familia de las zeolitas pentasil, cuya estructura se basa en este bloque como unidad de construcción. Esta unidad pentasil es una unidad secundaria formada por la unión, a través de átomos de hidrógeno, de doce tetraedros unidad ( $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$ ). A través de la unión de estas unidades se forman cadenas que se agrupan, posteriormente, formando distintas capas. Finalmente, la unión de estos planos estructurales da lugar a la formación de la configuración tridimensional MFI, como se

puede ver en la Figura 2.12, en la cual se encuentran presentes dos sistemas porosos que se cruzan entre sí: uno de ellos con forma sinusoidal en la dirección (100) con dimensiones de 5,1 x 5,5 Å y el otro recto y paralelo a la dirección (010) de sección 5,3 x 5,6 Å.



**Figura 2.12. Estructura tridimensional de la zeolita ZSM-5.**

La síntesis de este tipo de zeolitas suele transcurrir en presencia de  $\text{Na}^+$  y de diferentes aditivos orgánicos, que actúan como co-solventes o como agentes directores de la estructura. Finalmente, la síntesis de la zeolita ZSM-5 suele realizarse con una elevada relación Si/Al ( $>10$ ).

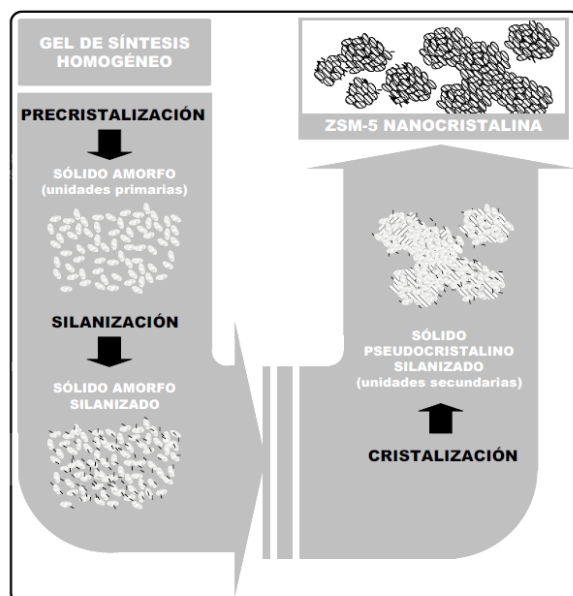
### 2.7.3. Zeolitas de porosidad jerarquizada

Los materiales zeolíticos presentan una importante limitación debido a su reducido tamaño de poro que dificulta o impide el acceso de moléculas voluminosas a los centros activos situados en el interior del sistema microporoso. Por consiguiente, cuando las moléculas de los reactivos tienen unas dimensiones similares o superiores al tamaño de poro, los únicos centros activos disponibles se encuentran sobre la superficie externa de estos materiales. Esta restricción es aún más importante si se tiene en cuenta que las zeolitas normalmente se sintetizan en forma de cristales con tamaños en el rango de los micrómetros (1-100  $\mu\text{m}$ ) y con un porcentaje de superficie externa muy reducido ( $< 1\%$ )<sup>103</sup>.

En los últimos años ha crecido el interés en la aplicación de zeolitas en reacciones en las cuales las moléculas de los reactivos presentan un tamaño similar o superior al de los poros zeolíticos, como por ejemplo, procesos de refinado de bio-oils, conversión de plásticos poliolefínicos, descomposición catalítica de contaminantes atmosféricos, etc. En este conjunto de procesos, el acceso de las moléculas reaccionantes a la mayoría de los centros activos se ve inhibido por restricciones estéricas y difusionales<sup>104</sup>. Por lo tanto, sería de gran interés conseguir materiales zeolíticos que permitiesen el acceso de moléculas voluminosas a sus centros activos<sup>105,106</sup>, aumentando el número de centros activos accesibles a las macromoléculas, es decir, incrementando la superficie externa.

Con este objetivo, en los últimos años, se han desarrollado las denominadas zeolitas de porosidad jerarquizada, las cuales se caracterizan por presentar una arquitectura porosa bimodal constituida por un primer sistema poroso, en el rango de los microporos, correspondiente a los poros de la propia estructura zeolítica y, un segundo tipo, en el rango de los macro/mesoporos, independiente y de mayor tamaño. Generalmente, estos materiales presentan actividades catalíticas superiores a las obtenidas con zeolitas tradicionales, sobre todo cuando se trabaja con sustratos de gran tamaño. Esto se debe a que la presencia de la porosidad secundaria generada reduce los impedimentos estéricos para transformar moléculas de gran tamaño. Además, la existencia de esta porosidad adicional aumenta la velocidad de difusión de las moléculas de reactivo a través de la estructura cristalina, pudiendo modificar la selectividad hacia los productos y disminuyendo el proceso de desactivación por formación de coque<sup>107</sup>.

El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos desarrolló, en el año 2003, un método para la síntesis de zeolitas de porosidad jerarquizada mediante la cristalización de núcleos silanizados<sup>108,109</sup>. Este procedimiento ha sido aplicado para la síntesis de zeolitas ZSM-5<sup>110</sup>, Beta<sup>111</sup>, TS-1<sup>112</sup> y mordenita<sup>113</sup>. A modo de ejemplo, en la Figura 2.13, se muestra el mecanismo de síntesis de zeolita ZSM-5 de porosidad jerarquizada aplicando el método de cristalización de núcleos silanizados.



**Figura 2.13. Mecanismo de cristalización de la zeolita ZSM-5 de porosidad jerarquizada<sup>114</sup>.**

Este método se basa en obtener unidades protozeolíticas de entre 2 y 5 nm e impedir su crecimiento mediante la adición de un agente silanzante (como el fenilaminopropiltrimetoxisilano, el aminopropiltrimetoxisilano y el isobutiltrietoxisilano) que se pueda anclar covalentemente a la superficie externa de estas nanounidades<sup>111,115,116</sup>. Así, el material obtenido tras el proceso de cristalización a elevadas

temperaturas y presión autógena, presenta una doble porosidad característica de las zeolitas de porosidad jerarquizada obteniéndose agregados de entre 200 y 400 nm formados por nanounidades con un tamaño entre 5 y 20 nm y con mesoporos que varían entre 2 y 10 nm.

### 2.8. MATERIALES MESOPOROS Y ORDENADOS

La síntesis de materiales mesoporosos con un cierto ordenamiento se presenta como otra alternativa para resolver los problemas de transferencia de materia que sufren las zeolitas convencionales, debido a su tamaño de poro. Estos materiales mesoporosos poseen elevadas superficies específicas, poros de tamaño uniforme y regulable, entre 2 y 30 nm, y una amplia gama de composiciones químicas diferentes. Dichas características convierten a este grupo de materiales en alternativas reales en multitud de procesos como: adsorción, separación, catálisis, síntesis de fármacos, fotónica, almacenamiento y conversión de energía. No obstante, presentan ciertas limitaciones debido al carácter amorfo de sus paredes, lo que les confiere una acidez débil así como una menor estabilidad hidrotérmica y resistencia mecánica que las zeolitas.

Para sintetizar materiales mesoporosos ordenados se han desarrollado dos métodos de síntesis principales:

- Endo-nanomoldeo o “soft template”. En este proceso se utiliza un compuesto orgánico en disolución que actúa como agente director de la estructura mesoporosa.
- Exo-nanomoldeo o “hard template”: Este método se basa en la replicación de distintas estructuras sólidas mediante el uso de moldes sólidos inorgánicos.

#### 2.8.1. Materiales mesoporosos y ordenados sintetizados mediante “Endo-nanomoldeo”

En el año 1992, investigadores de la compañía Mobil Oil publicaron la síntesis de los primeros materiales mesoporosos ordenados mediante “Endo-nanomoldeo”<sup>117</sup>, para ello, utilizaron surfactantes tipo aquiltrimetilamonio como agente director de la estructura. Este grupo de materiales, conocidos como M41S, se caracteriza por tener tamaños de poro uniforme en el intervalo de los mesoporos con una distribución espacial regular, con la posibilidad de variar y controlar su tamaño a través de las diferentes variables de síntesis. Desde el descubrimiento de estos materiales se han desarrollado diferentes métodos de síntesis, que han originado una amplia variedad de estructuras (HMS, MSU, SAM, etc...) con diferentes propiedades<sup>118,119</sup>.

Uno de los factores determinantes en la síntesis de materiales mesoestructurados mediante “Endo-nanomoldeo” es la presencia de moléculas surfactantes durante la preparación de los mismos. Existe una amplia variedad de surfactantes, pero todos ellos poseen al menos un grupo polar hidrofílico, llamado cabeza, y un grupo apolar hidrofóbico, denominado cola. Estas moléculas, en medio acuoso, dan lugar a la formación de estructuras micelares, donde las cabezas polares se encuentran enfrentadas al medio exterior mientras que las cadenas hidrofóbicas se orientan hacia el interior. La eliminación posterior del surfactante, a través de la calcinación o de la extracción con disolventes, provoca la aparición de mesoporos uniformes en el material.

La selección del tipo de surfactante hace posible controlar la porosidad de estos materiales, pudiéndose obtenerse estructuras bidimensionales y tridimensionales, con canales unidireccionales o con cavidades interconectadas. La obtención de un tipo de mesoestructura determinada depende de la interacción que exista entre el surfactante y las especies inorgánicas características del material.

El material SBA-15, denominado así por “Santa Barbara Amorphous” es un material mesoporoso ordenado con una estructura hexagonal en dos dimensiones. La preparación de este material, descrita por primera vez por Zhao y col.<sup>120</sup>, se lleva a cabo utilizando surfactantes no iónicos formados por copolímeros bloque de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO) en un medio ácido y a baja temperatura (35-80 °C)<sup>120,121</sup>.

En la Figura 2.14 se detalla, de manera simplificada, el proceso de síntesis del material SBA-15. Mediante este método de síntesis se puede controlar el tamaño de los mesoporos, desde 5 hasta 30 nm. Así pues, el volumen de poro de estos materiales puede oscilar desde 0,8 hasta 2,5 cm<sup>3</sup>\*g<sup>-1</sup> y la superficie específica puede alcanzar valores comprendidos entre 600 y 900 m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup>.

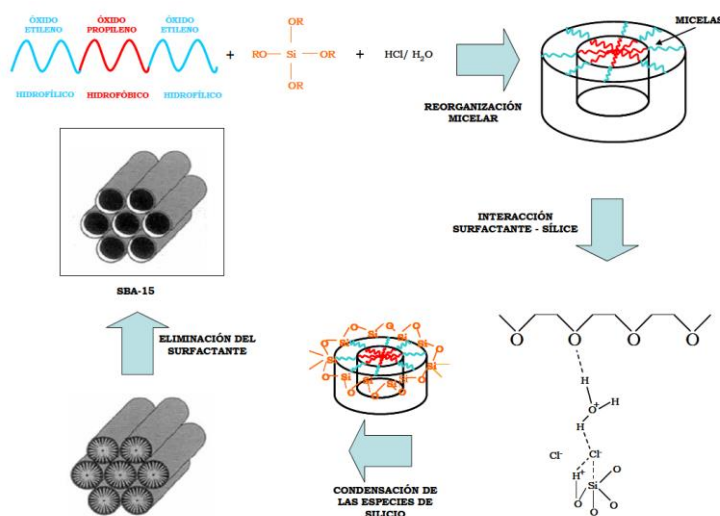


Figura 2.14. Esquema del mecanismo de síntesis del material SBA-15<sup>122</sup>.

En resumen, el material SBA-15 se puede preparar y reproducir fácilmente en un amplio rango de temperaturas (35-130 °C); presenta un alto grado de ordenamiento debido a la formación de canales hexagonales con mesoporos uniformes y microporos interconectando los canales mesoporosos<sup>123,124</sup> y posee una buena estabilidad térmica e hidrotérmica debido a la anchura (entre 2 y 6 nm) de las paredes que forman los poros.

No obstante, este tipo de materiales presentan una fuerte desventaja que limita su utilización en ciertos procesos catalíticos debido a la falta de defectos en su estructura para dotar al material de propiedades redox, de basicidad o de acidez. Por lo tanto, la incorporación de heteroátomos y/o funcionalidades orgánicas han crecido en importancia en los últimos años. En este sentido, se ha llevado a cabo con éxito la incorporación de una amplia variedad de iones metálicos (Al, Zr, Ti, Zn, etc...) dentro de la estructura mesoporosa de la SBA-15, siendo uno de los heteroátomos más importante el aluminio (Al-SBA-15). No obstante, la incorporación de dicho catión, para llevar a cabo la síntesis del Al-SBA-15, no resulta sencillo, puesto que la acidez necesaria en el medio de síntesis dificulta el control de la cantidad de aluminio incorporado y, por lo tanto, las propiedades finales del material<sup>125</sup>. Sin embargo, se han desarrollado métodos (hidrotérmico, sol-gel) y estrategias de síntesis (control del pH) que permiten obtener Al-SBA-15 con un elevado contenido en aluminio coordinado tetraédricamente<sup>125</sup>.

### Alúmina mesoporosa ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La alúmina mesoporosa ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ha sido utilizada habitualmente como adsorbente, catalizador y soporte catalítico en una gran variedad de procesos industriales debido a sus notables propiedades texturales y a su naturaleza ácido-base. La fase gamma de la alúmina se obtiene mediante el calentamiento del mineral denominado boehmita (AlO(OH)) a temperaturas entre 400 y 550 °C dando lugar a materiales con estructuras mesoporosas desordenadas y áreas superficiales específicas por debajo de 200 m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup>.

Desde el descubrimiento, en 1992, de los materiales mesoporosos ordenados tipo M41S, las distintas alúminas mesoporosas han sido sintetizadas utilizando diversas rutas de síntesis que incluían el uso de surfactantes catiónicos, aniónicos y no-iónicos como agentes directores de la estructura<sup>126-128</sup>.

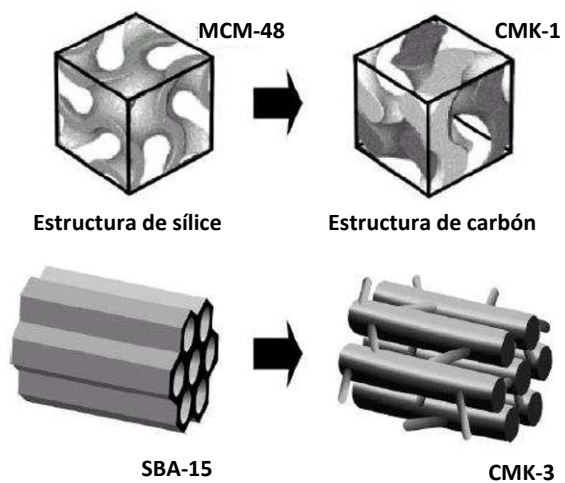
El procedimiento de síntesis más utilizado para llevar a cabo la preparación de alúmina mesoporosa ha sido el método “sol-gel” asistido por surfactantes. Habitualmente, este proceso de síntesis empieza con la hidrólisis controlada de un alcóxido de aluminio en un disolvente orgánico utilizando una cantidad estequiométrica de agua, en presencia del surfactante que actúa como agente director de la estructura, y

seguido de un proceso de condensación por evaporación del disolvente. Finalmente, se realiza un tratamiento térmico, habitualmente de calcinación, para eliminar el surfactante y obtener la fase de alúmina deseada. Dependiendo de las condiciones de la reacción de hidrólisis y del proceso de envejecimiento que sufre el material, los tipos de hidróxidos de aluminio que se obtienen comúnmente suelen ser bayerita, gibbsita y bohemita. Como se ha mencionado anteriormente, al calcinar la fase bohemita a 550 °C se produce la formación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La superficie específica obtenida con este método puede variar entre 250 y 350  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , con tamaños de poro entre 4 y 15 nm y volúmenes de poro en el rango de 0,2-0,5  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Estas propiedades texturales dependen de distintos parámetros como son el contenido en agua y surfactante, el pH de la disolución inicial, el tipo de disolvente utilizado pero, sobre todo, del tratamiento térmico llevado a cabo, el cual puede mejorar la superficie específica del material llegando hasta 600  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .<sup>129,130</sup>

### 2.8.2. Materiales mesoestructurados sintetizados mediante “Exo-nanomoldeo”. Carbones tipo CMK

Los primeros carbones mesoestructurados (CMK) fueron sintetizados por primera vez en 1999 por Ryoo y col.<sup>131-133</sup> utilizando la técnica de exo-nanomoldeo o exo-nanoreplicación de mesoestructuras sólidas. Esta técnica de preparación de materiales carbonosos mesoestructurados consiste en la impregnación de un sólido inorgánico con un alto grado de ordenamiento con un precursor de carbono y la posterior polimerización del precursor. Una vez se ha sometido a todo el conjunto a una etapa de carbonización a elevadas temperaturas en atmósfera inerte, el material inorgánico utilizado como molde es eliminado utilizando ácido fluorhídrico o una disolución básica, dando lugar a la formación del carbón mesoestructurado correspondiente.

Partiendo del método de síntesis desarrollado por Ryoo y col. se han publicado numerosos trabajos de síntesis de materiales basados en el proceso de exo-nanomoldeo, usando diferentes temperaturas, precursores de carbono (sacarosa, alcohol furfúlico, acenafteno y acetileno), moldes, etc.<sup>134,135</sup>. Los moldes inorgánicos más utilizados han sido silicatos o aluminosilicatos. Mediante este procedimiento, se obtienen estructuras carbonosas que son réplicas inversas (negativos) del molde inorgánico seleccionado: CMK-2 a partir de SBA-1; CMK-3 a partir de SBA-15; CMK-4 a partir de MCM-41. También pueden generarse estructuras de nanotubos por formación de láminas de carbono en el interior de los poros del molde como, por ejemplo, el material CMK-5 a partir de SBA-15. También pueden obtenerse otro tipo de estructuras modificando el proceso de síntesis, por ejemplo, una estructura cúbica tridimensional tipo CMK-1 obtenida a partir de MCM-48, como se representa en la Figura 2.15.



*Figura 2.15. Síntesis de materiales mesoestructurados de carbón.*



## 3.OBJETIVOS

---



En el capítulo de Introducción de la presente memoria ha quedado patente el importante papel que los biocombustibles pueden tener a la hora de tratar de reducir la contribución del sector del transporte al calentamiento global así como la elevada dependencia de los derivados del petróleo. En este sentido, la producción de biocombustibles líquidos avanzados (bio-oils) mediante el proceso de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica presenta un creciente interés. Sin embargo, los bio-oils de pirólisis de biomasa poseen una importante cantidad de oxígeno, lo que les hace poco apropiados para su uso directo como combustibles. Por ello, es necesario someterlos a un proceso de refinado o mejora. En este contexto, este trabajo se centra en el estudio del proceso de hidrodesoxigenación catalítica de bio-oils de pirólisis, más concretamente, en la síntesis y aplicación de nuevos sistemas catalíticos que puedan llevar a cabo este proceso de mejora de manera activa y selectiva. Atendiendo a estas necesidades, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de sistemas catalíticos basados en fosforos metálicos soportados, activos y selectivos, en el proceso de hidrodesoxigenación de bio-oils de pirólisis.

Con el fin de alcanzar este objetivo principal, se han planteado diferentes objetivos específicos, los cuales se afrontan a lo largo de los diferentes apartados en los que se ha dividido el capítulo de “Resultados y Discusión”. Estos objetivos específicos se recogen en la Figura 3.1.

De esta manera, los objetivos específicos planteados para afrontar el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral se resumen a continuación:

- i. Evaluación del comportamiento catalítico de materiales basados en fosforos de níquel, cobalto y molibdeno soportados en la reacción de hidrodesoxigenación. Con tal fin se han sintetizado una serie de soportes mesoporosos (Al-SBA-15, m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CMK-3) y zeolitas de porosidad jerarquizada (h-ZSM-5 y h-Beta), siendo los catalizadores resultantes caracterizados y evaluados catalíticamente en las reacciones de hidrodesoxigenación de fenol y guayacol.
- ii. Modificación de las propiedades físico-químicas del material seleccionado. Para llevar a cabo la consecución de este objetivo se han seguido dos estrategias paralelas: a) empleo de etanol como co-disolvente durante el proceso de impregnación con el fin de modificar la dispersión de los centros activos y b) variación de la concentración de fase activa con el propósito de estudiar su influencia tanto en las propiedades físico-químicas como en la actividad catalítica del material.

- iii. Estudio de la reacción de hidrodesoxigenación de bio-oils reales. En este caso se ha evaluado la actividad catalítica del material que mejor comportamiento catalítico muestre en las reacciones de compuestos modelo del bio-oil.

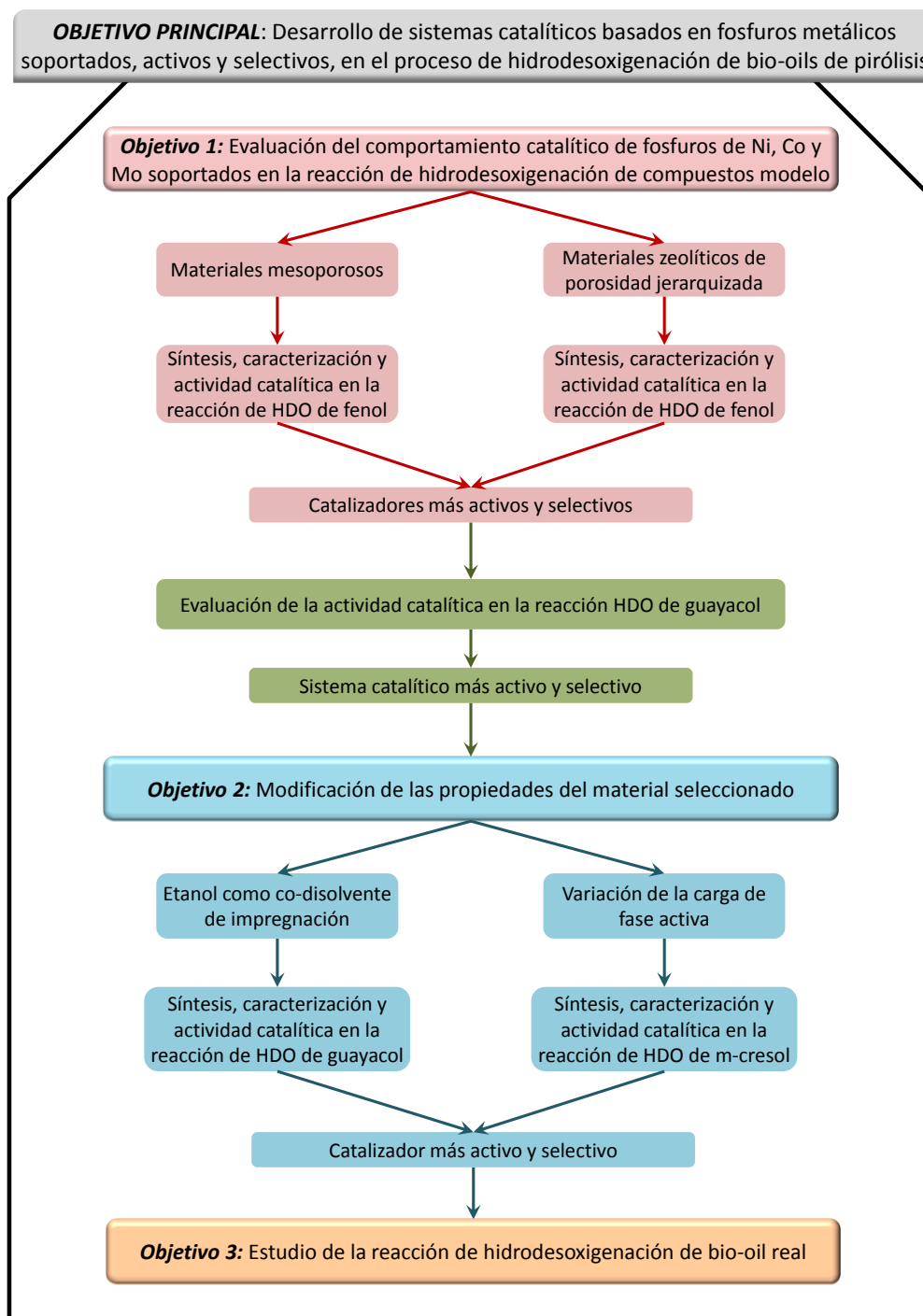


Figura 3.1. Objetivos planteados en la presente Tesis Doctoral.

# 4.MATERIALES Y MÉTODOS

---



#### 4.1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS

A continuación se enumeran los diferentes productos químicos que se han empleado durante el transcurso de la presente investigación, atendiendo a su distinta aplicación.

##### 4.1.1. Síntesis de catalizadores

- Ácido clorhídrico (HCl). Disolución acuosa al 35 % p/p (Scharlab).
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Disolución acuosa al 65 % p/p (Scharlab).
- Ácido oxálico (OA, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Pureza 98 % (Acros Organics)
- Agua doblemente desionizada (Mili-Q, H<sub>2</sub>O).
- Alcohol furfúrico (FA, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). Pureza 98 % (Fluka)
- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN). ≥ 99 % (Aldrich).
- Escamas de aluminio (Al). Pureza 99 % (Aldrich).
- Etanol absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Extrapuro. (Scharlab).
- Fenilaminopropiltrimetoxisilano (PHAMPTMS, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Pureza > 97 % p/p (Aldrich).
- Fosfato dibásico de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). Pureza ≥ 98 % p/p (Aldrich).
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O). Pureza 99 % p/p (Aldrich)
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N(OH)). Disolución acuosa al 35 % p/p (Alfa Aesar).
- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N(OH)). Disolución acuosa al 40 % p/p (Alfa Aesar).
- Hidróxido sódico en escamas extrapuro (NaOH). (Scharlab)
- Isopropanol (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>). Pureza ≥ 99,8 % p/p (Scharlab).
- Isopropóxido de aluminio (IPA, Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>). Pureza 98 % p/p (Aldrich).
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Pureza 98 % p/p (Aldrich).
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Pureza ≥ 98,5 % p/p (Aldrich).
- Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol), denominado Pluronic 123. (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>) Mn = 5800 aprox. (Aldrich).

- Sílice fumante (Cab-O-sil<sup>®</sup> M-5 (SiO<sub>2</sub>)). Pureza 99,8 % p/p (Fluka).
- Tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). Pureza 98 % p/p (Aldrich).

### 4.1.2. Catalizadores comerciales

- Sílice (SiO<sub>2</sub>). Pureza > 99 % p/p (Aldrich).
- Zeolita ZSM-5 nanocristalina (CZP-90, H-MFI-90). SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 80-100 (Clariant)

### 4.1.3. Reactivos empleados en técnicas de caracterización

- Acetona (CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub>). Pureza 99 % p/p, grado HPLC (Scharlab).
- Ácido fluorhídrico (HF). Pureza 45 % p/p (Scharlab).
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Pureza 95-97 % p/p (Scharlab).
- Aire sintético (g). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Argón (Ar (g)). Botella de acero con una presión de 200 bar y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Argón líquido (Ar (l)). (Praxair).
- Helio (He). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Mezcla gaseosa al 10% v/v de amoníaco (NH<sub>3</sub>) en helio (He). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Mezcla gaseosa al 10% v/v de hidrógeno (H<sub>2</sub>) en argón (Ar). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Nitrógeno (N<sub>2</sub> (g)). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Nitrógeno líquido (N<sub>2</sub> (l)). (Praxair).
- N-propilamina (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N). Pureza ≥ 99 % p/p (Aldrich).
- Piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). Pureza 99,8 % p/p (Aldrich).



#### 4.1.4. Ensayos catalíticos y análisis de productos

- Acetona ( $C_3H_6O$ ). Pureza 99 % p/p, grado HPLC (Scharlab).
- Aire sintético (g). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Argón (Ar (g)). Envasado en botella de acero con una presión de 200 bar y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Decahidronaftaleno (Decalina,  $C_{10}H_{18}$ ). Pureza  $\geq 99$  % p/p (Aldrich).
- Fenol cristalizado ( $C_6H_5OH$ ). Pureza  $\geq 99$  % p/p (Scharlab).
- Guayacol ( $(CH_3O)C_6H_4OH$ ). Pureza  $\geq 99$  % p/p (Scharlab).
- Helio (He). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- Heptano ( $C_7H_{16}$ ). Pureza 99 % p/p, grado HPLC (Scharlab).
- Hidrógeno ( $H_2$  (g)). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).
- m-cresol ( $CH_3C_6H_4OH$ ). Pureza  $\geq 98$  % p/p (Aldrich).
- Metanol ( $CH_3OH$ ). Pureza 99 % p/p, grado HPLC (Scharlab).
- n-dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ). Pureza  $\geq 99$  % p/p (Aldrich).
- Nitrógeno ( $N_2$  (g)). Botella de acero con 200 bar de presión y una pureza del 99,999 % (Praxair).

### 4.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Durante el transcurso de la presente Tesis Doctoral se llevó a cabo la síntesis de diferentes materiales mesoporosos y zeolitas de porosidad jerarquizada, los cuales fueron empleados como soportes de los diferentes fosfuros de metales de transición utilizados como fases activas. Para ello, se empleó el método de impregnación húmeda. La metodología llevada a cabo para realizar la síntesis de estos soportes y para la incorporación de las fases activas se recoge a continuación.

#### 4.2.1. Preparación de materiales mesoporosos

##### A) Síntesis del material mesoestructurado Al-SBA-15

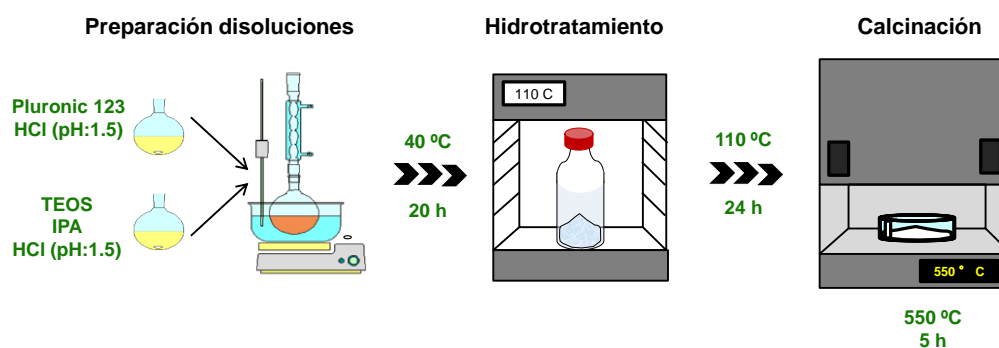
El material mesoestructurado Al-SBA-15 fue sintetizado utilizando el procedimiento hidrotérmico descrito por Yue y col.<sup>125</sup> Se utilizaron tetraortosilicato (TEOS) e isopropóxido de aluminio (IPA) como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente, y como agente surfactante un copolímero de bloque no iónico llamado Pluronic P-123 [(EO)<sub>20</sub>-(PO)<sub>70</sub>-(EO)<sub>20</sub>]<sup>136</sup>. Este método está basado en la interacción del co-polímero P-123 con la fuente de silicio en medio ácido para obtener un material mesoporoso con empaquetamiento hexagonal.

En primer lugar se preparó una disolución de ácido clorhídrico (HCl) con pH igual a 1,5. Seguidamente se disolvieron 8 g de Pluronic 123 en 300 ml de la disolución ácida anteriormente preparada. La mezcla obtenida se agitó lentamente a temperatura ambiente hasta la completa disolución del surfactante, aproximadamente 4 h. A esta disolución se la denominó disolución A.

Simultáneamente, se preparó otra disolución que contenía 17 g de TEOS junto con la cantidad necesaria de IPA para obtener la relación de Si/Al deseada ( $[\text{Si}/\text{Al}]_{\text{MOLAR}}$ : 67) y 10 ml de la disolución de HCl preparada con un pH de 1,5. La mezcla obtenida se dejó agitando vigorosamente hasta que se consiguió una suspensión homogénea. La disolución obtenida se denominó disolución B.

Una vez transcurrido el tiempo de agitación de ambas disoluciones, la disolución A se introdujo en un baño a 40 °C con agitación. A continuación, se añadió la disolución B sobre la A y se mantuvo la mezcla resultante bajo agitación moderada durante 20 h. Durante esta etapa, se produce la hidrólisis del TEOS y la incorporación del aluminio al sistema.

Una vez envejecido, el gel resultante se trasvasó a un recipiente de vidrio, tipo ISO con tapa autoclavable, y se mantuvo a 110 °C durante 24 h a presión autógena. Esta última etapa es clave para la consolidación de la estructura mesoscópica formada. El sólido obtenido se recuperó mediante filtración a vacío y se lavó varias veces con la cantidad de agua miliQ necesaria para neutralizar el pH ácido y eliminar el exceso de surfactante. Posteriormente, el material obtenido se secó a 110 °C durante una noche y, por último, se calcinó en atmósfera de aire estático durante 5 horas a 550 °C y con una rampa de calentamiento de 1,8 °C\*min<sup>-1</sup> con objeto de eliminar el surfactante que pudiera haberse quedado retenido en la estructura porosa del material. En la Figura 4.1 se puede observar de manera esquemática el proceso descrito anteriormente.



**Figura 4.1. Secuencia de síntesis del material Al-SBA-15.**

## B) Síntesis de carbón mesoestructurado tipo CMK-3

El carbón mesoestructurado tipo CMK-3 se sintetizó mediante la técnica de exo-nanomoldeo<sup>137</sup>. A continuación se describe de forma detallada la preparación del molde inorgánico utilizado, SBA-15, y la síntesis posterior del carbón.

### 1) Preparación del molde inorgánico SBA-15

La preparación del material inorgánico tipo SBA-15 se ha basado en el procedimiento hidrotérmico descrito por Zhao y col.<sup>120</sup>

Para la síntesis de este material, se disolvieron 4 g de surfactante (Pluronic 123) en 125 ml de una disolución acuosa de HCl 1,9 M mediante agitación lenta y a temperatura ambiente. Una vez disuelto completamente, la mezcla anterior se calentó a 40 °C y, sobre ella, se añadieron 8,5 g de la fuente de sílice (TEOS), manteniéndose con agitación vigorosa durante 6 h. La suspensión obtenida fue sometida a un tratamiento de envejecimiento a 90 °C y a presión autógena durante tres días. En esta etapa se produjo la

consolidación de la estructura mesoscópica formada, dotando al material de mayor resistencia térmica y mecánica.

El sólido obtenido se filtró y secó en una estufa a 90 °C durante 2 h. Por último, se eliminó el surfactante mediante calcinación en aire estático a 550 °C con una rampa de calentamiento de 1,8 °C\*min<sup>-1</sup>, manteniéndose en isoterma durante 5 h.

### 2) Síntesis del carbón mesoestructurado tipo CMK-3.

Una vez preparado el molde inorgánico, el carbón mesoestructurado CMK-3 se sintetizó siguiendo el método descrito por Bazula y col.<sup>137</sup> Para ello, en primer lugar se disolvieron 0,012 g de ácido oxálico, utilizado como catalizador en el proceso de polimerización, en 3 ml de alcohol furfúrico a temperatura ambiente. La disolución obtenida se empleó para impregnar 1 g del molde inorgánico SBA-15, a humedad incipiente. Para ello, se utilizó un volumen de disolución 1,5 veces superior al volumen de poros del material SBA-15.

Una vez realizada la impregnación, el material resultante se sometió a un proceso de polimerización, para lo cual se realizaron tres tratamientos térmicos consecutivos, en atmósfera de aire estático: 1º) a 50 °C durante 12 h, 2º) a 70 °C durante 12 h y 3º) a 90 °C durante 48 h.

Posteriormente, el sólido resultante se carbonizó en atmósfera inerte de nitrógeno utilizando el siguiente programa de temperaturas: 1º) calentamiento a 90 °C empleando una rampa de calentamiento de 5 °C\*min<sup>-1</sup>, 2º) calentamiento hasta 150 °C con una velocidad de calefacción de 1 °C\*min<sup>-1</sup>, 3º) etapa isoterma a 150 °C durante 180 min, 4º) calentamiento hasta 300 °C con una rampa de 1 °C\*min<sup>-1</sup>, 5º) etapa isoterma a 300 °C durante 5 min, 6º) calentamiento hasta 850 °C a una velocidad de 5 °C\*min<sup>-1</sup> y 7º) etapa isoterma a 850 °C durante 180 min. Posteriormente, el material carbonizado se enfrió hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno.

Por último, para realizar la eliminación del molde inorgánico, el sólido obtenido en el proceso de carbonización se puso en contacto con una disolución acuosa 1 M de hidróxido sódico. El material carbonoso se recuperó mediante filtración y se lavó varias veces de forma consecutiva con agua destilada, etanol, ácido nítrico 0,15 M y acetona. Finalmente, el material se secó a 90 °C en aire estático durante 12 h.

### C) Síntesis de alúmina mesoporosa ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La preparación del material mesoporoso  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se llevó a cabo aplicando el método “sol-gel” descrito por Aguado y col.<sup>130</sup> En primer lugar, se disolvieron 7,9 gramos de la fuente de aluminio (IPA) en 40 g de isopropanol. Al mismo tiempo, se preparó otra disolución que contenía 7,3 g de ácido clorhídrico al 35 % p/p. y 4,3 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (agente director de la estructura) en 10 ml de agua. Ambas disoluciones se agitaron vigorosamente durante 30 min y, posteriormente, se mezclaron en el mismo recipiente. La disolución resultante se agitó durante 4 h a temperatura ambiente con objeto de conseguir la completa hidrólisis del isopropóxido de aluminio.

La mezcla resultante de la primera etapa se calentó a 80 °C durante 2 h para favorecer la condensación de la estructura porosa de la alúmina sobre las micelas de surfactante y conseguir la evaporación del disolvente. A continuación, el gel obtenido se secó a 110 °C durante 15 h. A esta temperatura se termina de evaporar el disolvente además de favorecer la formación de la fase bohemita (AlOOH), la cual es precursora de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>138</sup>.

Finalmente, el material obtenido se calcinó para eliminar el surfactante ocluido en los poros y para obtener la fase gamma de la alúmina. El programa de temperaturas utilizado fue el siguiente: calentamiento desde temperatura ambiente hasta 110 °C con una velocidad de calefacción de 10 °C\*min<sup>-1</sup>, etapa isoterma a 110 °C durante 2 h, calentamiento hasta 550 °C a 1,8 °C\*min<sup>-1</sup>, seguido de una etapa isoterma a 550 °C durante 5 h.

#### 4.2.2. Materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada

##### A) Síntesis de zeolita ZSM-5 con porosidad jerarquizada

La síntesis de zeolita ZSM-5 de porosidad jerarquizada se llevó a cabo mediante el procedimiento basado en la cristalización de núcleos silanizados desarrollado por Serrano y col.<sup>110</sup> Este método se basa en el uso de un compuesto organosilano (agente silanizante) que, anclado sobre la superficie de núcleos cristalinos previamente formados, inhibe el crecimiento de los cristales zeolíticos generando un segundo tipo de porosidad procedente de los huecos existentes entre ellos.

En primer lugar se preparó el gel de síntesis precursor de la zeolita mezclando la fuente de aluminio (IPA), el agente director de la estructura (TPAOH) y agua miliQ, manteniendo en agitación durante 2 h a 0 °C, con objeto de hidrolizar la fuente de aluminio. Una vez transcurrido este tiempo, se añadió la fuente de

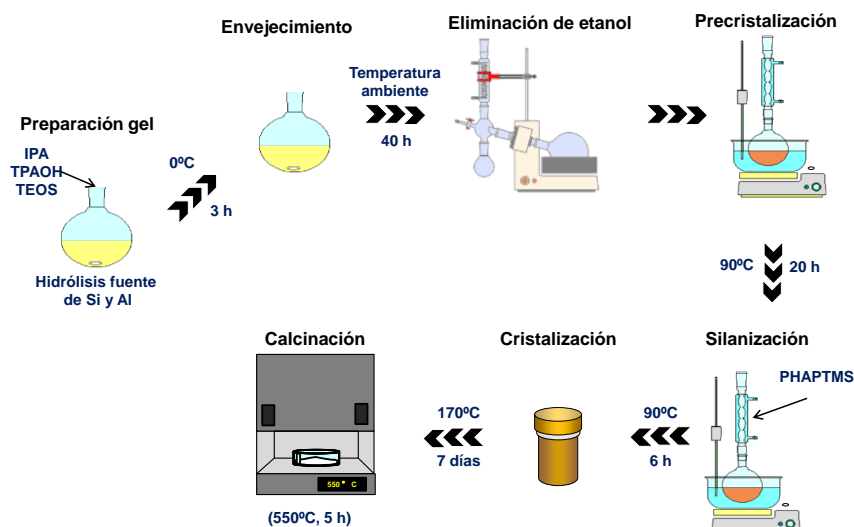
sílice (TEOS) y se continuó agitando una hora más, obteniéndose un gel con la siguiente composición molar final (Si/Al: 40):



Posteriormente, el gel se dejó envejecer durante 40 h a temperatura ambiente con agitación vigorosa. A continuación, se procedió a la eliminación del etanol formado durante la hidrólisis del TEOS, mediante el uso del rotavapor trabajando a 70 °C.

Una vez obtenido el gel libre de alcoholes, se llevó a cabo la etapa de precristalización para promover la formación de núcleos protozeolíticos parcialmente cristalinos. Para ello, la disolución se mantuvo a 90 °C en un baño termostatzado a reflujo y con agitación moderada durante 20 h. Transcurrido este tiempo, se añadió el agente silanzante (fenilaminopropiltrimetoxisilano, PHAPTMS) en una proporción del 8 % respecto a los moles de silicio en el gel de partida. Esta suspensión se mantuvo a reflujo durante 6 h a 90 °C y con agitación moderada. La función del agente silanzante es impedir el crecimiento de los cristales bloqueando la aglomeración de unidades zeolíticas al reanudarse la cristalización del gel.

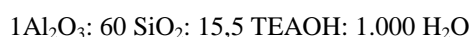
Posteriormente, los nucleos zeolíticos silanzados se sometieron a una etapa final de cristalización en reactores de acero teflonado durante 7 días a 170 °C y presión autógena. Finalmente, la recuperación del producto sólido se llevó a cabo mediante centrifugación a 6.000 rpm durante 30 min. Este proceso se realizó tres veces, introduciendo un lavado con agua miliQ entre cada etapa. Seguidamente, el sólido recuperado se secó durante toda la noche a 110 °C y se calcinó en atmósfera de aire estático a 550 °C durante 5 h, con una rampa de calentamiento de 1,8 °C\*min<sup>-1</sup>, para conseguir la eliminación tanto del agente director de la estructura como del agente silanzante. En la Figura 4.2 se puede observar el proceso general de síntesis de la zeolita h-ZSM-5 de manera esquemática.



**Figura 4.2. Secuencia de síntesis de la zeolita h-ZSM-5.**

### B) Síntesis de zeolita Beta con porosidad jerarquizada

Para sintetizar la zeolita Beta de porosidad jerarquizada se utilizó el método de cristalización de núcleos zeolíticos silanizados descrito por Aguado y col.<sup>111</sup> En una primera etapa, se preparó una disolución de TEOH (agente director de la estructura), escamas de aluminio y agua desionizada, la cual se mantuvo en agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta la completa disolución del aluminio. Al mismo tiempo, se preparó otra disolución que contenía sílice fumante, TEOH y agua desionizada. Tras la posterior homogenización de ambas disoluciones, la disolución de aluminio fue adicionada sobre la de sílice fumante, obteniendo un gel con la siguiente composición molar:



Posteriormente, se llevó a cabo la etapa de envejecimiento durante 20 h a temperatura ambiente. Seguidamente, se procedió al proceso de precristalización del gel de síntesis en un reactor autoclave teflonado a 135 °C durante 3 días a presión autógena. A continuación, el gel precristalizado se trasvasó a un matraz de fondo redondo y, sobre él, se adicionó el agente silanizante (PHAPTMS) en una proporción del 8 % molar con respecto a la cantidad de sílice añadida. Además del agente silanizante, para favorecer la homogeneización de la mezcla, se añadió una disolución de TEOH al 13 % en peso en agua, dejando la mezcla agitando a 90 °C y reflujo durante 6 h.

La suspensión de núcleos cristalinos silanizados así obtenida se trasvasó a reactores autoclave teflonados para completar la cristalización a presión autógena y 135 °C durante 7 días. El producto sólido obtenido se separó de las aguas madres de cristalización mediante centrifugación a 11.000 rpm durante

30 min, se lavó con agua desionizada, se secó a 110 °C durante toda una noche y se calcinó en atmósfera de aire estático a 550 °C durante 5 h utilizando una rampa de calefacción de 1,8 °C\*min<sup>-1</sup>.

### 4.2.3. Incorporación de la fase activa de fosfuros metálicos

Con el fin de obtener sistemas catalíticos activos y selectivos para la reacción de hidrodesoxigenación de bio-oils de pirólisis y compuestos modelo de los mismos, se llevó a cabo la incorporación de una serie de fosfuros de metales de transición (Ni, Co y Mo) sobre todos los materiales descritos en los apartados anteriores (4.2.1. y 4.2.2), utilizando el método de impregnación húmeda. Los precursores de las fases metálicas utilizados fueron  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , para el fosforo de Co, Ni y Mo respectivamente, mientras que el precursor de fósforo utilizado fue  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . El procedimiento seguido se describe a continuación.

En primer lugar, el precursor metálico se disolvió junto con el de fósforo en 1 ml de agua. Cuando se utilizaron precursores de Ni y Co, fue necesario añadir unas gotas de ácido nítrico para bajar el pH de la disolución y facilitar la homogenización de la misma. Tras esto, se adicionó sobre la disolución anterior un gramo de soporte y se homogenizó la mezcla manualmente. La carga metálica teórica fue de un 10 % p/p, empleando una relación molar Me/P igual a 1.

El material impregnado, se secó a temperatura ambiente durante toda una noche y, seguidamente, se mantuvo en una estufa a 120 °C durante 24 h. El sólido completamente seco se sometió a un proceso de calcinación en atmósfera de aire estático a 500 °C durante 4 h con el fin de descomponer los nitratos y amonios utilizados como precursores y obtener los correspondientes fosfatos metálicos. El material calcinado fue, posteriormente, sometido a un proceso de peletizado para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 180 y 250 µm.

Por último, los catalizadores cargados con fosfatos metálicos fueron sometidos a un proceso de reducción en un horno tubular bajo flujo de hidrógeno (80 ml\*min<sup>-1</sup>), utilizando el siguiente programa de temperaturas: calentamiento hasta 350 °C a una velocidad de 5 °C\*min<sup>-1</sup>, calentamiento hasta 650 °C empleando una rampa de calefacción de 1 °C\*min<sup>-1</sup> seguido de una etapa isoterma a 650 °C durante 180 min. Durante esta etapa, los fosfatos metálicos presentes en el material se convierten en los correspondientes fosfuros metálicos a la vez que se elimina, en forma de fosfina, el exceso de fósforo introducido en el proceso de síntesis.



Con el fin de evitar una rápida re-oxidación del fosfuro a fosfato, una vez finalizado el proceso de reducción, se introdujo progresivamente en el horno tubular una corriente controlada de aire sintético con objeto de crear una capa de óxido que protegiera al material de dicha re-oxidación. Este último paso se denominó pasivación.

### 4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Los sistemas catalíticos sintetizados en la presente Tesis Doctoral (soportes y materiales impregnados con fosfuros metálicos) fueron caracterizados mediante diferentes técnicas de análisis con el objetivo de evaluar tanto sus propiedades físico-químicas como estructurales y poder correlacionarlas con los resultados catalíticos obtenidos. A continuación, se describen brevemente las técnicas empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales fueron llevadas a cabo las medidas y los equipos utilizados.

#### 4.3.1. Adsorción-desorción de gases.

La determinación de las propiedades texturales de los distintos materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de adsorción-desorción de gases, empleando como adsorbatos nitrógeno o argón en función del tipo de material a analizar. La obtención de las isothermas de adsorción-desorción (representación del volumen adsorbido frente a la presión relativa) se ha llevado a cabo mediante un método de medida volumétrico, el cual consiste en cuantificar la cantidad de gas adsorbido en el sólido para distintas presiones parciales de adsorbato a una temperatura constante. De esta manera, la medida de cada uno de los puntos de las isothermas se basa en dosificar una cantidad determinada de gas en el bulbo donde se encuentra la muestra. Conocidas la presión y la temperatura, se calcula la cantidad introducida gracias a la ecuación de los gases ideales. A medida que se produce la adsorción, la presión en el interior del sistema cerrado va disminuyendo hasta que se establece el equilibrio (adsorbato-adsorbente). El número de moléculas adsorbidas se calcula por diferencia entre la cantidad de adsorbato inicial y la que queda en el espacio libre después de haberse alcanzado el equilibrio.

A partir de la aplicación de diferentes modelos matemáticos a estas isothermas, se puede obtener información de diferentes parámetros texturales como son la superficie específica, el volumen total de poros, el diámetro de poro y la distribución del tamaño de poro.

### A) Adsorción-desorción de nitrógeno

La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K se empleó para determinar las propiedades texturales de los materiales mesoporosos. Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo QUADRASORB de Quantachrome Instruments. Previamente al proceso de adsorción, las muestras fueron desgasificadas a vacío a 250 °C durante 12 h. Una vez desgasificadas, se llevó a cabo el análisis de las mismas poniéndolas en contacto con nitrógeno, incrementando progresivamente la presión relativa del mismo hasta llegar a un punto próximo al de saturación ( $P/P_0=0,99$ ). El proceso inverso es la desorción, que se produce reduciendo paulatinamente la presión relativa.

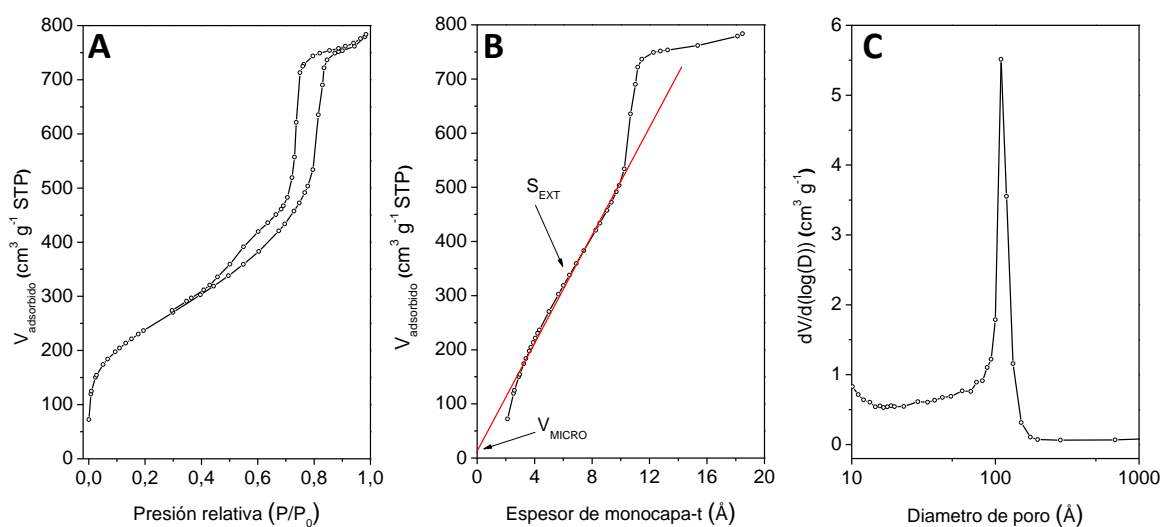
Para realizar el cálculo de la superficie específica del material se utilizó el modelo desarrollado por Branauer, Emmet y Teller (método BET)<sup>139</sup>, el cual se aplicó en el intervalo de presiones parciales ( $P/P_0$ ) comprendido entre 0,05 y 0,2, obteniéndose el valor de área total expresado en  $m^2 \cdot g^{-1}$ . Otros parámetros texturales como son la superficie externa, el volumen de microporos y/o mesoporos fueron determinados por el método del t-plot desarrollado por Lippens y de Boer<sup>140,141</sup> a partir de los datos de la isoterma de nitrógeno. Este método se basa en la determinación del espesor de la monocapa de adsorbato sobre la superficie del material. Para ello, se utilizó la ecuación de Boer en el intervalo de presiones parciales ( $P/P_0$ ) comprendido entre 0,2 y 0,6, que corresponde a valores de espesor de monocapa entre 4,5 y 7,5 Å. Dicha ecuación presenta la siguiente expresión:

$$t(\text{Å}) = \left[ \frac{13,99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [1]$$

Realizando un ajuste lineal de la curva t (volumen de  $N_2$  adsorbido frente a espesor de la monocapa) en el rango mencionando anteriormente, se pueden calcular tanto el volumen de microporos ( $V_{\text{MICRO}}$ ), que se corresponde con el valor de la ordenada en el origen, como la superficie mesoporosa más la externa ( $S_{\text{MESO+EXT}}$ ) del material, a partir del valor de la pendiente de dicha recta. Finalmente el área correspondiente a los microporos ( $S_{\text{MICRO}}$ ) se calcula como la diferencia entre la superficie específica total ( $S_{\text{BET}}$ ) y la superficie externa más mesoporosa. Por último, la distribución del tamaño de poro de los materiales mesoporosos se ha obtenido aplicando el modelo matemático BJH (Barret-Joyner-Halenda) a la rama de adsorción de la isoterma<sup>142</sup>.

A modo de ejemplo, en la Figura 4.3.A, se presenta la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  de un material mesoporoso tipo SBA-15. En la Figura 4.3.B, se muestra el ajuste realizado aplicando el método del

t-plot a la curva t obtenida a partir de la isoterma anterior. Finalmente, en la Figura 4.3.C, se recoge la distribución de tamaño de poro de este material, determinada por el método BJH.



**Figura 4.3. A) Isoterma adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K, B) curva t C) distribución de tamaño de poro aplicando el modelo BJH.**

#### B) Adsorción-desorción de argón

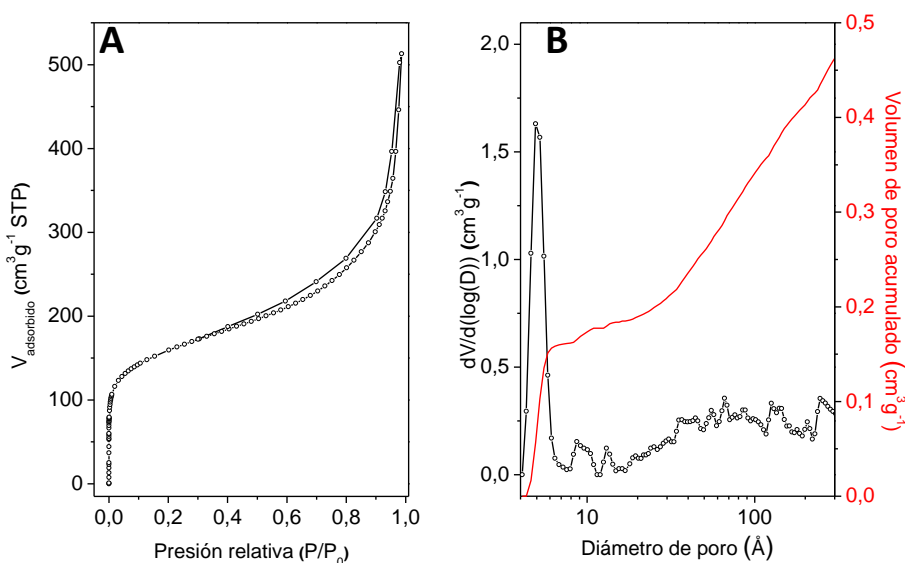
Las propiedades texturales de los materiales zeolíticos sintetizados se han determinado a partir de isothermas de adsorción-desorción de argón a 87 K adquiridas utilizando un equipo AUTOSORB iQ de Quantachrome Instruments, el cual está equipado con una bomba turbomolecular y un transductor de presión de 1 Torr, elementos necesarios para analizar la microporosidad de los materiales sintetizados. Se ha utilizado argón como adsorbato puesto que dicha molécula permite la obtención de isothermas de alta resolución para materiales microporosos debido a su baja interacción con las paredes de los poros<sup>143</sup>. Por lo tanto presenta una mayor accesibilidad a los microporos zeolíticos y un mayor grado de empaquetamiento.

Para la obtención de dichas isothermas, las muestras fueron previamente desgasificadas a 300 °C durante 3 h a vacío. Seguidamente la muestra se puso en contacto con cantidades crecientes de adsorbato para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ( $P/P_0=0,995$ ). De manera análoga a los materiales mesoporosos, la superficie específica de los materiales microporosos se determinó aplicando el método BET en el intervalo de presiones relativas ( $P/P_0$ ) ente 0,05 y 0,2.

La determinación de la distribución de tamaño de poro de los materiales zeolíticos se realizó mediante el tratamiento matemático de las isothermas de Ar aplicando el método NL-DFT (Non Local Density Functional Theory)<sup>144</sup>, utilizando el modelo “NLDFIT-Ar zeolite/silica equilibrium transition at 87 K” basado en un modelo de poro cilíndrico. Este método permite relacionar las interacciones que sufren los fluidos no

homogéneos a nivel molecular y macroscópico, describiendo de manera más correcta su estructura cerca de paredes sólidas curvadas. Las isothermas de adsorción en poros se calculan a partir de los potenciales intermoleculares de las interacciones fluido-fluido y sólido-fluido. De esta manera, la ecuación denominada Isotherma de Adsorción Generalizada (IAG) relaciona las isothermas obtenidas por estas aproximaciones microscópicas y la isoterma experimental de un sólido poroso. La resolución numérica de esta ecuación permite determinar la distribución de tamaños de poro en un intervalo que, dependiendo del sistema adsorbato-adsorbente y del modelo elegido, puede ir desde 3,5 Å (límite inferior) hasta 1.000 Å (límite superior). Por este motivo, este método es adecuado para materiales que poseen diferentes niveles de porosidad como es el caso de las zeolitas de porosidad jerarquizada.

En la Figura 4.4 se muestra, a modo de ejemplo, la isoterma de adsorción-desorción de Ar a 87 K de una zeolita ZSM-5 de porosidad jerarquizada (h-ZSM-5) (A), así como la distribución de tamaño de poro y la curva de volumen acumulado calculadas aplicando el método NL-DFT a los datos experimentales obtenidos (B).



**Figura 4.4. A) Isotherma adsorción-desorción de Ar a 87 K, B) distribución de tamaño de poro y curva de volumen acumulado determinados aplicando el método NL-DFT.**

Como se puede observar en la Figura 4.4.B, cada punto de inflexión en la curva de volumen acumulado se corresponde con un máximo de la distribución del tamaño de poro, indicando la saturación de aquéllos con el mismo tamaño. Esta curva permite identificar de una manera sencilla y fiable el volumen total de gas adsorbido en función del tamaño de poro. De esta manera, se puede diferenciar entre el volumen correspondiente a los microporos zeolíticos ( $V_{\text{MICRO}}$ ) y el volumen restante que está asociado a la porosidad adicional ( $V_{\text{MESO+EXT}}$ ). Esta porosidad secundaria (intra e interparticular) puede englobar el volumen

---

relacionado con microporos de mayores dimensiones que los puramente zeolíticos, mesoporosos de diferentes tamaños y hasta macroporos de entre 500–900 Å.

Tradicionalmente se ha utilizado el método t-plot para el cálculo de los valores de superficie microporosa, superficie externa y volumen de microporos. No obstante, en el caso de los materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada, los cuales presentan niveles de porosidad con tamaño próximo, este método no es capaz de diferenciar cuál es la contribución a la superficie total del material debida a los microporos asociados a la estructura zeolítica y cuál a la porosidad adicional. Para superar esta limitación, se ha llevado a cabo una estimación aproximada de las de las contribuciones superficiales de los diferentes niveles de porosidad mediante la aplicación del método NL-DFT a las isothermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K. Por lo tanto, para relacionar los volúmenes obtenidos aplicando el modelo NL-DFT con valores de superficies que sean comparables con las determinadas aplicando la ecuación BET, se ha seguido el siguiente procedimiento:

- i. Se elige una zeolita de referencia (ZSM-5 y Beta respectivamente) y se obtiene la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. A partir de esta isoterma, se determina la superficie BET ( $S_{\text{BET}}$ ) y, aplicando el método t-plot, se calcula la superficie mesoporosa más externa ( $S_{\text{MESO+EXT}}$ ). La diferencia entre estas dos superficies proporciona la superficie asociada a los microporos ( $S_{\text{MICRO}}$ ). La zeolita usada de referencia no debe poseer una micro-mesoporosidad adicional y, por lo tanto, se puede asumir que la superficie microporosa ( $S_{\text{MICRO}}$ ) obtenida corresponde únicamente al sistema microporoso zeolítico.
- ii. La misma zeolita de referencia se analiza mediante adsorción-desorción de argón a 87 K y, a partir de la isoterma obtenida, se determina la superficie BET ( $S_{\text{BET}}$ ) y se obtienen la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro acumulado aplicando el método NL-DFT. A partir de estas curvas, se calcula el volumen que corresponde exclusivamente a los microporos zeolíticos ( $V_{\text{MICRO}}$ ), el cual está asociado con el rango de tamaño de poro que va desde 4,5 Å hasta 20 Å, aproximadamente.
- iii. A partir de los valores de superficie de microporos, obtenido mediante el método t-plot con isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$ , y del volumen de microporos, determinado aplicando el método NL-DFT a la isoterma de adsorción de Ar, se establece la relación  $\alpha$  como el cociente entre ambos parámetros:

$$\alpha = \frac{S_{MICRO} (m^2/g)_{t-plot}}{V_{MICRO} (cm^3/g)_{NL-DFT}} \quad [2]$$

Dicha relación se puede considerar constante para una estructura zeolítica determinada. En la presente Tesis Doctoral, se ha estimado un valor  $\alpha$  de  $1681 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  para zeolitas con estructura MFI y un valor de  $1654 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  para zeolitas con tipología BEA.

- iv. Conocida dicha relación, y una vez determinado el volumen de microporos zeolíticos aplicando el método NL-DFT a la isoterma de Ar de cualquier otra zeolita tipo ZSM-5 o Beta, es posible determinar su superficie de microporos zeolíticos de la siguiente forma:

$$S_{MICRO} = \alpha \cdot V_{MICRO} \quad [3]$$

- v. Finalmente, una vez conocidas la  $S_{BET}$  y la  $S_{MICRO}$  se puede determinar, mediante diferencia, el área correspondiente a la superficie mesoporosa más externa ( $S_{MESO+EXT}$ ). Del mismo modo, se puede determinar el volumen de los poros asociados a esa superficie mesoporosa más externa ( $V_{MESO+EXT}$ ) como la diferencia entre el volumen total ( $V_T$ ) y el correspondiente a los microporos zeolíticos ( $V_{MICRO}$ ).

### 4.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X en polvo es una técnica espectroscópica fundamental para la caracterización de los materiales mesoporosos y zeolíticos, puesto que proporciona información sobre el ordenamiento cristalino de la muestra a nivel atómico y/o ordenamiento mesoscópico. Dicha técnica se basa en la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad [4]$$

Durante este análisis se hace incidir un haz de rayos X monocromático sobre la muestra en polvo. En el caso de muestras cristalinas, los rayos X son dispersados por los átomos ordenados de los cristales que la componen y el efecto acumulativo de esta dispersión da lugar a dichos perfiles de difracción característicos de cada muestra. Una vez obtenido el perfil de difracción, se puede identificar una estructura zeolítica o las fases cristalinas soportadas mediante comparación con una muestra patrón. Para esta identificación se ha empleado el software X'Pert HighScore Plus, junto con las bases de datos de referencia COD (Crystallography Open Database) de 2012.

En el estudio de materiales mesoporosos, se puede determinar la existencia o no de ordenamiento mesoscópico, puesto que la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como picos a bajos ángulos de difracción.

Previamente a la realización de las medidas, las muestras se molturaron hasta obtener un polvo fino y homogéneo que se prensó en un portamuestras. Los análisis se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X en polvo Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD usando la radiación monocromática  $\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) con una intensidad de 40 mA y un potencial de 45 kV.

Las medidas a bajo ángulo se realizaron usando las siguientes condiciones:

- Intervalos de barrido  $2\theta$ : 0,5-5 °
- Tamaño de paso: 0,007 °
- Tiempo por paso: 20,86 s
- Duración análisis: 220 s

Por otro lado, los análisis a alto ángulo se llevaron a cabo en las siguientes condiciones:

- Intervalos de barrido  $2\theta$ : 5-90 °
- Tamaño de paso: 0,013 °
- Tiempo por paso: 57,82 s
- Duración análisis: 1.584 s

En el caso de muestras cristalinas, el tamaño de cristal se calculó a través de la ecuación de Scherrer<sup>145</sup> a partir del valor de la anchura a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) del pico de difracción de mayor intensidad en la muestra:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [5]$$

Donde  $D$  representa el tamaño del dominio cristalino,  $K$  es un factor de forma adimensional que tiene un valor de 0,9 para partículas esféricas,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de Rayos X,  $\beta$  es el valor de FWHM corregido en radianes (una vez sustraída la anchura instrumental del equipo) y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de Rayos X en radianes.

El valor de FWHM corregido ( $\beta$ ) se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)} \quad [6]$$

Siendo  $B$  el valor de altura a media anchura del pico de difracción de mayor intensidad de la muestra mientras que  $b$  representa la anchura instrumental del equipo determinada con una muestra patrón de  $\text{LaB}_6$ , cuyo valor es 0,0012 radianes.

### 4.3.3. Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES)

Con el fin de conocer la composición elemental de los catalizadores sintetizados, se realizaron análisis mediante espectroscopía atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES). Mediante esta técnica, se determinó el porcentaje en peso de los distintos elementos incorporados a los distintos soportes (Ni, Co, Mo, P), así como las relaciones molares Si/Al presentes en los soportes catalíticos.

Esta técnica de espectroscopía de emisión atómica se fundamenta en la excitación de los átomos metálicos y no metálicos presentes en la muestra mediante un plasma de argón, el cual es capaz de alcanzar una temperatura próxima a los 10.000 K, asegurando la completa atomización de la muestra. Al acabar la excitación, los átomos emiten una radiación con una longitud de onda característica y con una intensidad proporcional a la concentración de analito presente en la muestra. Al tratarse de muestras sólidas, fue necesario realizar una digestión ácida previa al análisis con una mezcla de 1 ml de ácido sulfúrico y 2 ml de ácido fluorhídrico empleando calefacción asistida por microondas para disolver tanto el soporte matriz (sílice y aluminosilicatos) como los diferentes metales. La cuantificación de los elementos se realizó a partir de un calibrado previo, utilizando patrones preparados con disoluciones certificadas para análisis de emisión atómica con un concentración de  $10,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Los análisis se realizaron en un equipo Perkin Elmer Optima 7300 DV, compuesto por una fuente de ionización de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y un espectrofotómetro de emisión óptico (OES). Para llevar a cabo el ensayo se utilizaron las siguientes condiciones:  $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de caudal de plasma de argón y  $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de caudal de muestra.

### 4.3.4. Microscopía de transmisión de electrones (TEM)

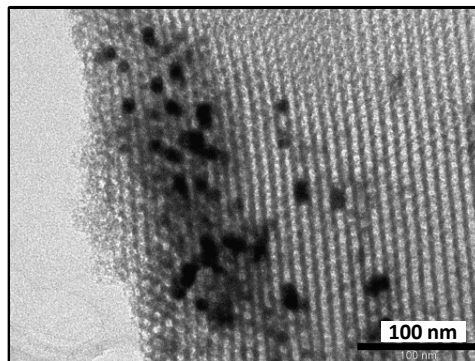
Mediante la técnica de microscopía de transmisión de electrones se determinó tanto la morfología de los diferentes soportes meso y microporosos, como el tamaño y distribución de las partículas de los distintos fosfuros metálicos incorporadas a través del proceso de impregnación. Mediante esta técnica es posible conseguir resoluciones por debajo de  $3 \text{ \AA}$  y su aplicación es idónea en el estudio de materiales que presentan tamaños de cristal reducidos ( $<1 \text{ }\mu\text{m}$ ).



El microscopio electrónico de transmisión utilizado fue el modelo PHILIPS TECNAI 20, dotado con un filamento caliente de wolframio ( $I=100 \mu\text{A}$ ) responsable de la emisión de electrones por efecto termoiónico y que, posteriormente, son acelerados al aplicar un potencial de 200 kV. Además, presenta una resolución de 0,27 nm y un ángulo de inclinación de la muestra de  $\pm 70^\circ$ . Asimismo, este equipo permite realizar medidas de microanálisis elemental por espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX) para identificar y cuantificar los elementos presentes en un área seleccionada de la muestra.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad del material en polvo en acetona mediante el uso de un baño de ultrasonidos. Seguidamente, se adicionó una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre recubierta de una capa de celulosa e impregnada con un baño de carbono. Una vez evaporado el disolvente las muestras se introdujeron en el microscopio.

A modo ejemplo, en la Figura 4.5, se muestra una micrografía TEM de un fosfuro metálico soportado sobre Al-SBA-15. En dicha imagen, se pueden observar los canales mesoporosos del soporte, así como unas partículas oscuras que se corresponden con la fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  de fosfuro de níquel.



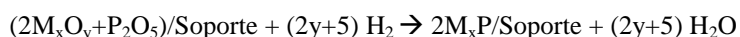
**Figura 4.5. Micrografía TEM de un fosfuro de níquel soportado sobre Al-SBA-15.**

#### 4.3.5. Reducción térmica programada de hidrógeno (TPR- $\text{H}_2$ )

La técnica de reducción térmica programada utilizando hidrógeno como agente reductor se utilizó para determinar el tipo de especies reducibles presentes en los distintos catalizadores sintetizados y la temperatura a la que se reduce cada una de estas especies (indicativo de la fortaleza de la interacción fosfuro metálico-soporte). Estos ensayos se llevaron a cabo en un equipo MICROMERITICS modelo AUTOCHEM 2920 dotado con un detector de conductividad técnica (TCD).

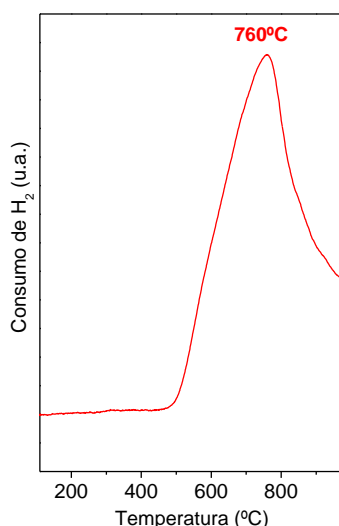
Para la realización de un análisis típico, en primer lugar se introdujo el catalizador a analizar en el interior de un reactor de cuarzo tipo U. Posteriormente, se realizó un proceso de limpieza suave de la

superficie del catalizador y del sistema de reacción bajo una corriente de  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min para eliminar las posibles sustancias fisisorbidas. Finalmente, se procedió con la etapa de análisis haciendo pasar  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  del gas reductor (10 % vol. de  $\text{H}_2$  en Ar) a través de la muestra y calentando hasta  $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . En el caso de materiales cargados con fosfatos metálicos, tuvo lugar la siguiente reacción de oxidación-reducción:



La corriente de salida del reactor se hizo pasar por una trampa fría de isopropanol y nitrógeno líquido con el fin de condensar toda el agua generada durante el proceso de oxidación-reducción, pudiéndose, de esta manera, realizar un seguimiento continuo de la cantidad de hidrógeno consumido evitando el riesgo de que el agua producida llegue al detector. La cantidad de agua producida por la oxidación del hidrógeno fue arrastrada por la corriente de Argón y registrada de forma continua con un detector de conductividad térmica (TCD), a partir del cual se obtuvo la curva de reducción de cada material. El consumo total de hidrógeno se calculó mediante la integración del área bajo la curva de los picos de reducción dependiendo, dicho consumo, de la cantidad de material reducible en la muestra.

En la Figura 4.6 se muestra el perfil de reducción térmica programada de fosfato de níquel impregnado sobre Al-SBA-15. Se puede observar un único pico, el cual empieza a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y finaliza a más de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , correspondiente a la reducción simultánea de los precursores de níquel y fósforo.



**Figura 4.6. Perfil de TPR-H<sub>2</sub> para el material Ni-P/Al-SBA-15.**

#### 4.3.6. Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)

La técnica de desorción térmica programada de amoníaco se ha utilizado para determinar la cantidad y fortaleza de los centros ácidos presentes en los catalizadores sintetizados en este trabajo. Estos análisis se llevaron a cabo en el mismo equipo utilizado para realizar los análisis de TPR-H<sub>2</sub>, (MICROMERITICS modelo AUTOCHEM 2920) dotado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Esta técnica se basa en una reacción ácido-base, en la cual se produce la saturación de los centros ácidos accesibles de los catalizadores con una corriente gaseosa que contiene una base débil (amoníaco) y, posteriormente, se somete al material a un calentamiento controlado para producir la desorción química del amoníaco.

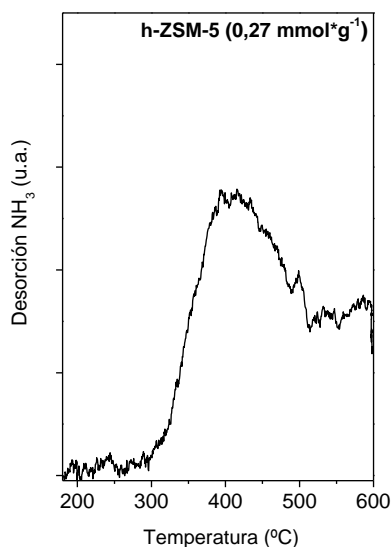
La adsorción del amoníaco se produce en todos los diferentes centros ácidos presentes y disponibles en el material, puesto que su reducido tamaño facilita su difusión a través de los microporos. La principal limitación de usar amoníaco como base es que no permite diferenciar entre centros ácidos tipo Lewis y Brønsted puesto que se adsorbe indistintamente en ambos.

Para la realización de un análisis típico, en primer lugar se colocó lana de vidrio en el fondo de reactor de cuarzo con forma de U y, sobre ella, se depositaron aproximadamente 80 mg de muestra. A continuación, se llevó a cabo un proceso de desgasificación mediante la aplicación de una corriente de helio de 50 ml\*min<sup>-1</sup>, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C\*min<sup>-1</sup> hasta 600 °C y manteniendo esta temperatura durante 10 min. Posteriormente, se deja enfriar la muestra hasta 180 °C. Alcanzada esta temperatura, se hizo pasar 50 ml\*min<sup>-1</sup> de una corriente de 10 % vol. de NH<sub>3</sub> en helio durante 30 min. Seguidamente, se pasó una corriente de He (50 ml\*min<sup>-1</sup>) durante 30 min para eliminar todo el NH<sub>3</sub> adsorbido físicamente en la superficie y poder analizar únicamente el amoníaco quimisorbido en los centros ácidos. Finalmente, se realizó el proceso de desorción térmica programada propiamente dicho, sometiendo la muestra a una rampa de calentamiento de 10 °C\*min<sup>-1</sup> y bajo un flujo de He de 50 ml\*min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 600 °C. El amoníaco desorbido por la muestra a diferentes temperaturas fue arrastrado por la corriente de He y registrado de forma continua con el detector de conductividad térmica (TCD), generando la curva de desorción de amoníaco

La temperatura a la cual se producen máximos en la cantidad de amoníaco desorbido proporciona información acerca de la fortaleza de los centros ácidos presentes en el sólido. Así mismo, la cantidad total de

centros ácidos existentes en el catalizador se calculó a partir del área debajo de la curva de desorción mediante la aplicación de un factor de respuesta obtenido a través de una calibración previa del detector.

En la Figura 4.7, se muestra, a modo de ejemplo, el análisis TPD-NH<sub>3</sub> de una zeolita de porosidad jerarquizada h-ZSM-5. Este material presenta un valor de acidez total de 0,27 mmol NH<sub>3</sub>\*g<sup>-1</sup>. Además, se puede observar en el gráfico la presencia de un solo pico de desorción, centrado a 400 °C, que indica la presencia de centros ácidos de naturaleza fuerte.



**Figura 4.7. Perfil de TPD-NH<sub>3</sub> para el material h-ZSM-5.**

### 4.3.7. Desorción térmica programada de hidrógeno (TPD-H<sub>2</sub>)

La técnica de desorción térmica programada de hidrógeno se empleó para determinar el grado de dispersión de la fase activa en cada uno de los soportes. Este análisis se llevó a cabo en el mismo equipo utilizado para hacer los ensayos de TPD-NH<sub>3</sub> y TPR-H<sub>2</sub> (MICROMERITICS modelo AUTOCHEM 2920).

Para la realización del análisis, en primer lugar se colocó lana de vidrio en el fondo de reactor de cuarzo tipo U, introduciéndose, a continuación, unos 100 mg de muestra. Seguidamente, se sometió al material a un proceso de desgasificación y reducción mediante la aplicación de 50 ml\*min<sup>-1</sup> de una corriente de 10 % vol. de H<sub>2</sub> en argón, usando una rampa de calentamiento de 10 °C\*min<sup>-1</sup> hasta 650 °C y manteniendo esta temperatura durante 30 min. Posteriormente, se enfrió el material hasta 60 °C con una corriente de 50 ml\*min<sup>-1</sup> de 10 % vol. de H<sub>2</sub> en argón durante 60 min. A continuación, se pasó una corriente de Ar (50 ml\*min<sup>-1</sup>) durante 30 min para eliminar todo el H<sub>2</sub> que podría haber quedado retenido de manera física en la superficie del material. Por último, se llevó a cabo el proceso de desorción química de H<sub>2</sub> sometiendo la muestra a una rampa de calentamiento de 10 °C\*min<sup>-1</sup> bajo un flujo de Ar de 50 ml\*min<sup>-1</sup> hasta alcanzar

600 °C. El hidrógeno químicamente liberado por la muestra fue arrastrado por la corriente de argón y registrado de forma continua con el detector de conductividad térmica (TCD).

Mediante la cantidad de hidrógeno desorbido es posible calcular la dispersión de la fase metálica en la superficie del soporte utilizando la siguiente ecuación<sup>146</sup>:

$$D(\%) = \left( \frac{H_2 \cdot M \cdot z}{\% M \cdot V_{GI}} \right) * 100 \quad [7]$$

Donde  $H_2$  es la cantidad de hidrógeno desorbido por gramo de catalizador expresado en  $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$  calculado a partir de la curva de desorción, mediante la aplicación de un factor de respuesta obtenido a través de una calibración previa del detector,  $M$  es el peso molecular de metal en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $z$  es el número de átomos de hidrógeno adsorbidos por centro metálico,  $\% M$  es el contenido en peso del metal calculado a través del análisis ICP-OES y  $V_{GI}$  es el volumen normal de un gas (22.414 ml/ mol de gas).

#### 4.3.8. Análisis termogravimétrico (ATG) acoplado a espectrómetro de masas

El análisis termogravimétrico proporciona una medición cuantitativa del aumento o disminución de la masa de una muestra cuando es sometida a una variación de temperaturas en una atmósfera controlada, pudiendo ser esta atmósfera inerte o reactiva. Esta técnica puede ofrecer información acerca de ciertas características de los materiales tales como estabilidad térmica, transiciones de fases y fenómenos de adsorción-desorción. Mediante la monitorización del cambio de masa, producido por la aplicación de calor, es posible identificar y cuantificar cualquier fenómeno físico o químico que lo produce. Cuando se produce una pérdida de masa en la muestra asociada a la producción/liberación de algún producto gaseoso, es posible su monitorización mediante el uso de la espectrometría de masas. Esta técnica permite la medición de moléculas separando los núcleos atómicos en función de su relación carga-masa ( $z/m$ ). La fragmentación de dichos compuestos es característica de cada uno de ellos, lo que permite tanto su cualificación como su cuantificación.

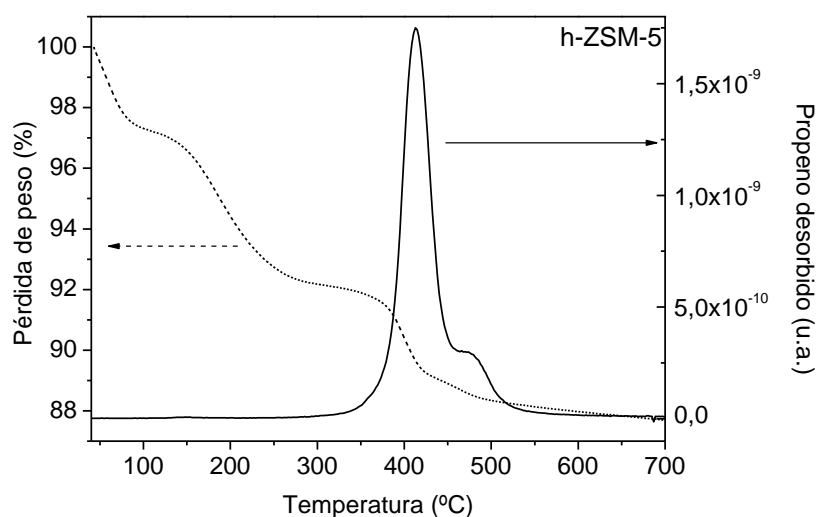
Con objeto de cuantificar la acidez de los materiales estudiados, en la presente investigación se ha utilizado el análisis termogravimétrico utilizando n-propilamina como agente básico. Dicha técnica se utilizó durante la estancia predoctoral en los laboratorios pertenecientes al Grupo de Catálisis del European Bioenergy Research Institute (EBRI) de la Universidad de Aston, en Birmingham (Reino Unido).

El fundamento de esta técnica consiste en la saturación de los centros ácidos accesibles de los sistemas catalíticos con n-propilamina para, posteriormente, someter al material a un proceso de

calentamiento controlado. Las moléculas de n-propilamina reaccionan en los centros ácidos presentes en el material produciendo propeno. A través de la pérdida de peso asociada a la producción/liberación de propeno, obtenida mediante el análisis termogravimétrico y monitorizada a través del espectrómetro de masas, es posible cuantificar la acidez del material, mientras que la fortaleza de la misma dependerá de la temperatura a la cual se produce.

Previamente al análisis termogravimétrico, la muestra fue saturada con n-propilamina. Posteriormente, el material saturado se mantuvo toda la noche a 60 °C en alto vacío con objeto de eliminar toda n-propilamina adsorbida físicamente en la superficie. Seguidamente, se realizó el análisis termogravimétrico usando una termobalanza “Stanton Redcroft STA-780 series”. Para ello, se depositaron unos 20 mg de muestra en un crisol de alúmina. A continuación, se calentó el material hasta 800 °C con una rampa de 10 °C\*min<sup>-1</sup>, usando una corriente de He de 20 ml\*min<sup>-1</sup>. La monitorización de los gases producidos se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de masas ONMISTAR Pfeiffer Vacuum.

En la Figura 4.8 se ilustra, a modo de ejemplo, el análisis termogravimétrico de una zeolita h-ZSM-5 saturada con n-propilamina. Este material presenta dos picos de desorción de propeno en el intervalo entre 350 y 550 °C, a los que corresponde una pérdida de peso aproximadamente del 4 %. Según estos resultados, se estimó que la acidez del material, obtenida a través de esta técnica, es de 0,954 mmol de n-propilamina\*g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.8. Análisis termogravimétrico de h-ZSM-5 saturada con n-propilamina.**

#### 4.3.9. Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS)

El análisis de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) es una técnica espectroscópica usada habitualmente para conocer información sobre el tipo y naturaleza de los enlaces químicos presentes en la superficie de materiales sólidos. Esta técnica es de gran utilidad puesto que no necesita una excesiva preparación de la muestra y puede ser utilizada tanto para el análisis de materiales sólidos como para muestras particuladas.

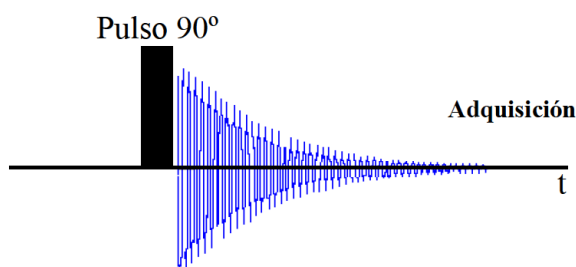
En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado la espectroscopía de IR de reflectancia difusa (DRIFTS) con el propósito de determinar y diferenciar la presencia de centros ácidos tipo Lewis o Brønsted. Para ello, se utilizó piridina como molécula sonda ya que, al ser químicamente adsorbida en los centros ácidos del material, genera bandas a diferentes longitudes de onda dependiendo de si ha sido adsorbida sobre centros de Lewis (bandas a 1440 y a 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) o sobre centros de Brønsted (bandas a 1547  $\text{cm}^{-1}$  y 1638  $\text{cm}^{-1}$ ). Al igual que en el apartado anterior, esta técnica se utilizó durante la estancia predoctoral en los laboratorios pertenecientes al Grupo de Catálisis del European Bioenergy Research Institute (EBRI) de la Universidad de Aston, en Birmingham (Reino Unido).

Previamente a la realización de la medida de espectroscopía de IR de reflectancia difusa, la muestra a analizar fue saturada con piridina y, posteriormente, se mantuvo en una estufa a alto vacío durante toda una noche a 60 °C con objeto de eliminar la piridina adsorbida físicamente sobre su superficie. Con el fin de obtener un espectro lo más nítido posible, las muestras saturadas con piridina fueron diluidas al 5 % en peso con bromuro de potasio (KBr). Las medidas de DRIFTS se realizaron en un espectrofotómetro Thermo-Fisher Nicolet Avatar iS50 FT-IR equipado con un “Smart Collector Accesory”; con una fuente de infrarrojo “Polaris<sup>TM</sup>” y con un detector de fotones compuesto por una aleación de telurio-cadmio-mercurio (MCT-A) a una temperatura de 77 K. Para esta medida, la muestra se depositó en una celda, la cual se mantuvo a alto vacío para eliminar cualquier posible interferencia en la medida del espectro debido a la presencia de aire. Los espectros de IR fueron capturados usando el software OMNIC y, posteriormente, procesados “off-line” mediante el uso del mismo software.

#### 4.3.10. Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN)

Mediante el uso de la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) es posible estudiar el entorno local de los átomos presentes tanto en materiales amorfos como cristalinos. En la presente Tesis Doctoral, se han llevado a cabo estudios de resonancia magnética nuclear en estado sólido de los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Los experimentos de un único pulso en la frecuencia de los núcleos del átomo que se pretende estudiar son los más sencillos (Figura 4.9). En este tipo de análisis, se genera un pulso de magnetización en un ángulo de  $90^\circ$  durante un periodo de tiempo de varios microsegundos, para posteriormente registrar la radiación electromagnética emitida por los núcleos al relajarse y recuperar el estado inicial. A partir de la señal registrada (Free Induction Decay, FID) se obtiene el espectro correspondiente mediante el tratamiento matemático adecuado.

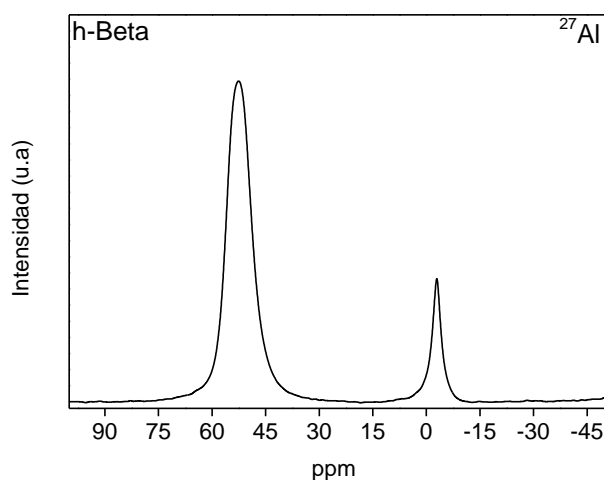


**Figura 4.9. Secuencia sencilla de un solo pulso (RMN 1-pulso).**

Las medidas de resonancia magnética nuclear de alta resolución se han llevado a cabo a 104,1 y a 162,1 MHz, para los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$ , en un espectrómetro VARIAN, modelo INFINITY 400. Todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 12 y 10 kHz para  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$ , con una duración de pulso de 1 s.

En la Figura 4.10 se recoge, a modo de ejemplo, el espectro RMN de  $^{27}\text{Al}$  obtenido para el material h-Beta. En este espectro se observan dos señales centradas a 53 y -3 ppm, las cuales se asocian a la presencia de aluminio coordinado de manera tetraédrica y octaédrica, respectivamente.





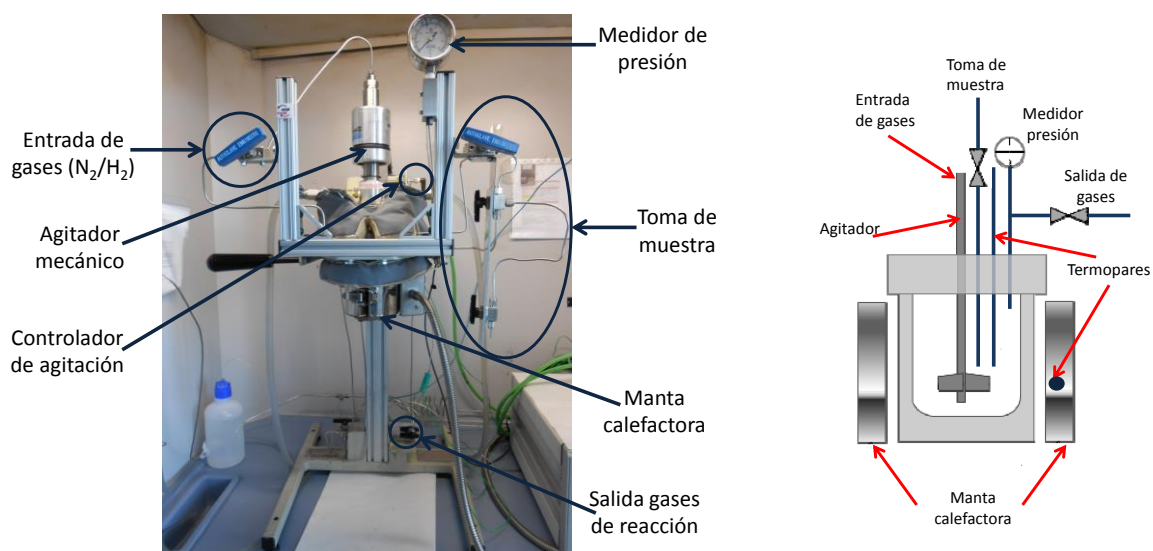
**Figura 4.10. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  del material h-Beta.**

#### 4.4. ENSAYOS CATALÍTICOS DE HIDRODESOXIGENACIÓN.

Una vez finalizada la síntesis y caracterización de los diferentes materiales sintetizados en la presente Tesis Doctoral, se procedió a evaluar su actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de compuestos modelo (fenol, guayacol y m-cresol) y de bio-oils reales. La instalación, los procedimientos seguidos y las variables de reacción objeto de estudio se describen en los siguientes apartados.

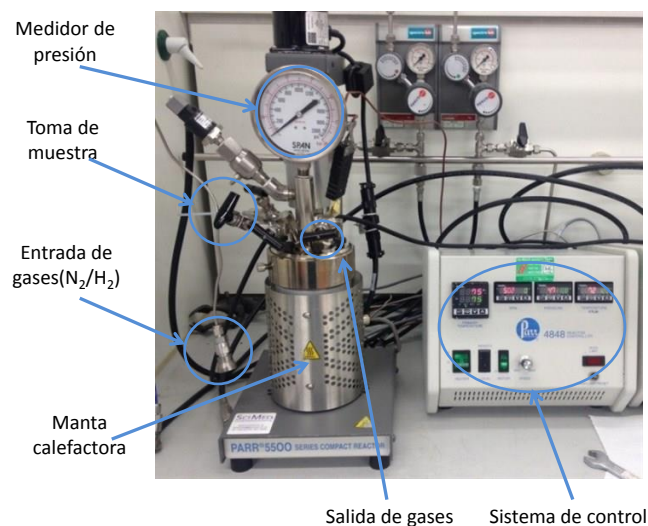
##### 4.4.1. Componentes de la instalación experimental

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor discontinuo tipo tanque agitado modelo *100 ML EZE-Seal® Reactor* de acero inoxidable con 100 ml de volumen, que se muestra en la Figura 4.11. El reactor se encuentra equipado con un medidor de presión, un agitador mecánico, un controlador de la velocidad de agitación, un tubo buzo para la toma de muestras, entrada y salida de gases, una manta calefactora y dos controladores de temperatura con termopares tipo K, uno en la camisa calefactora y otro en el interior del reactor. La entrada de gases se realizó a través del espacio disponible entre el vástago del agitador y el sistema de agitación para evitar la formación de depósitos de partículas de catalizador en dicha zona. El sistema de reacción posee un disco de ruptura tarado a una presión máxima de trabajo de 150 bar. Los productos líquidos fueron recogidos una vez finalizada la reacción, previo enfriamiento rápido del reactor con un baño de hielo. Los productos gaseosos fueron extraídos, tras el enfriamiento del reactor, usando una bolsa de recogida de gases de 1 L de capacidad.



**Figura 4.11. Instalación experimental y esquema del reactor 100 ML EZE-Seal®.**

Es importante destacar que la instalación experimental utilizada para llevar a cabo la reacción HDO de m-cresol fue diferente a la mostrada anteriormente, puesto que este conjunto de reacciones se realizaron durante la estancia predoctoral en los laboratorios pertenecientes al Grupo de Catálisis del European Bioenergy Research Institute (EBRI) de la Universidad de Aston, en Birmingham (Reino Unido). El sistema de reacción utilizado se muestra en la Figura 4.12.



**Figura 4.12. Instalación experimental utilizada en las reacciones HDO de m-cresol.**

Así pues, las reacciones de hidrogenación de m-cresol se realizaron en un reactor discontinuo tipo tanque agitado modelo *PARR 5500 SERIES COMPACT REACTOR* de acero inoxidable con 100 ml de volumen, el cual se encuentra equipado con un medidor de presión, un agitador mecánico, un tubo para la toma de muestras, entrada y salida de gases independientes, una manta calefactora y dos controladores de temperatura uno en la camisa calefactora y otro en el interior del reactor

#### 4.4.2. Procedimiento experimental

Como se ha comentado anteriormente, todos los sistemas catalíticos utilizados fueron peletizados con objeto de conseguir un tamaño de partícula comprendido entre 180 y 250  $\mu\text{m}$ . Para ello, los catalizadores se sometieron a un proceso de prensado, molturación y tamizado hasta obtener la granulometría deseada.

Dado que los ensayos de hidrodesoxigenación catalítica se llevaron a cabo utilizando tres compuestos modelo diferentes, a modo de resumen, en la Tabla 4.1 se recogen las condiciones de reacción utilizadas para los procesos de HDO de cada uno de estos compuestos modelos.

**Tabla 4.1. Condiciones de reacción compuestos modelo.**

PARÁMETROS DE REACCIÓN	COMPUESTO MODELO		
	Fenol	Guayacol	m-Cresol
Presión de $\text{H}_2$ (bar)	40	40	20
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	220	260	200
Agitación (rpm)	1.000	1.000	800
Tiempo de reacción (h)	2	2	6
Concentración y disolvente.	3,5 % en decalina	3,5 % en decalina	1,5 % en dodecano
Volumen de reacción (ml)	50	50	50
Cantidad de catalizador (mg)	100	150	100

Es importante destacar que durante el estudio de la reacción HDO de bio-oils de pirólisis reales, se necesitó realizar un proceso de optimización de las condiciones de reacción, en el cual se probaron una serie de disolventes diferentes, se usaron distintas cantidades de bio-oils y se modificó el ratio bio-oil/catalizador. Las condiciones finalmente seleccionadas se encuentran detalladas en el capítulo de resultados.

En todas las reacciones llevadas a cabo, independientemente del sustrato objeto de estudio, una vez sellado el reactor, se procedió a la inertización del sistema. Para tal fin, el reactor se cargó y se purgó tres veces con nitrógeno y una con hidrógeno. Seguidamente se presurizó el sistema con hidrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo (comprendida entre 20-50 bares de  $\text{H}_2$ ), agitando mecánicamente a una velocidad de 800 rpm durante 15 min para comprobar que no existía fuga de hidrógeno. Una vez confirmado que el sistema se encontraba totalmente estanco, se aumentó la velocidad de agitación hasta 1.000 rpm y se procedió con el calentamiento de la mezcla hasta la temperatura de trabajo seleccionada (entre 200-310  $^{\circ}\text{C}$ ). Independientemente de la temperatura de trabajo, el sistema siempre invirtió el mismo tiempo, 40 min, en alcanzar la temperatura deseada, debido a la configuración de los parámetros PID del controlador. Durante el

proceso de calentamiento, se alcanzaron presiones entre 60 y 100 bar, dependiendo del reactivo utilizado, debido a fenómenos térmicos así como a la formación de productos gaseosos.

El tiempo de reacción varió desde 0 min hasta 6 h, tomando como tiempo cero una vez transcurridos los 40 min de calentamiento hasta la temperatura de consigna. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se procedió al enfriamiento rápido del reactor sumergiéndolo en un baño con agua a 0 °C. Posteriormente, los productos gaseosos se recogieron usando una bolsa de plástico de 1 L de capacidad y el catalizador se separó de los productos líquidos mediante centrifugación. Finalmente el catalizador se lavó con etanol y se secó para su posterior caracterización.

### 4.4.3. Análisis de los productos de reacción

El análisis y cuantificación de los reactivos y productos líquidos implicados en la reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo modelo AGILENT 7890. Este equipo estaba constituido por dos detectores de ionización de llama (FID) y de dos columnas capilares, modelo HP-INNOWAX. Dichas columnas están constituidas por una fase estacionaria de naturaleza polar que presenta las siguientes características: 260 °C de temperatura máxima de trabajo, 30 metros de longitud, 0,320 mm de diámetro y 0,25 µm de espesor de película. Las condiciones de análisis de los productos líquidos se encuentran resumidas en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2. Condiciones del análisis cromatográfico de líquidos.**

Condiciones del análisis	
<ul style="list-style-type: none"><li>• Temperatura del inyector: 250 °C</li><li>• Temperatura del detector: 250 °C</li><li>• Caudal de gas por columna: 1 ml*min<sup>-1</sup></li><li>• Relación de Split: 1:75</li><li>• Caudal de H<sub>2</sub>: 40 ml*min<sup>-1</sup></li><li>• Caudal de Aire: 400 ml*min<sup>-1</sup></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Caudal de make up (He): 25 ml*min<sup>-1</sup></li><li>• Volumen de inyección: 1 µl</li><li>• Programa de temperaturas del horno:<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Isotermo a 40 °C, 5 min.</li><li>▪ Calentamiento hasta 210 °C de 20 °C*min<sup>-1</sup>.</li><li>▪ Isotermo a 210 °C, 25 min.</li></ul></li></ul>

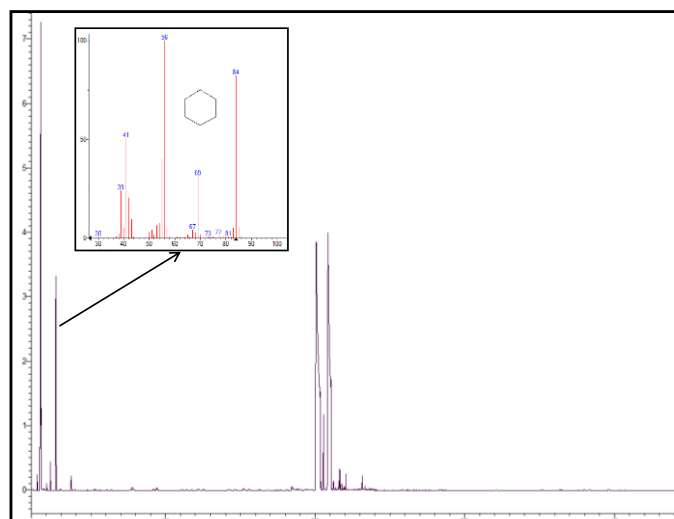
Con objeto de cuantificar la cantidad de cada uno de los productos obtenidos, se realizó su calibración mediante el empleo de sustancias patrón. Para ello, se prepararon una serie de disoluciones de estos compuestos en decalina a diferentes concentraciones y se inyectaron en el cromatógrafo utilizando el mismo método de análisis anteriormente mencionado.

Los productos líquidos de reacción también fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases-masas equipado con un analizador de triple cuadrupolo modelo Brucker SCION SQ 436-GC. Dicho equipo contiene una columna cromatográfica BR-5ms la cual está constituida por una fase estacionaria de naturaleza apolar (95% Dimetil- 5% difenilpolisiloxano) y presenta las siguientes características: 350 °C de temperatura máxima de trabajo, 15 metros de longitud, 0,25 mm de diámetro y 0,25 µm de espesor de película. Las condiciones de análisis, tanto en la zona de cromatografía como en la zona del espectrómetro de masas, se encuentran recogidas en la Tabla 4.3. Es importante señalar que la muestra líquida a analizar fue diluida al 30 % p/p en acetona HPLC antes de inyectarla al equipo.

**Tabla 4.3. Condiciones de análisis en GC-MS.**

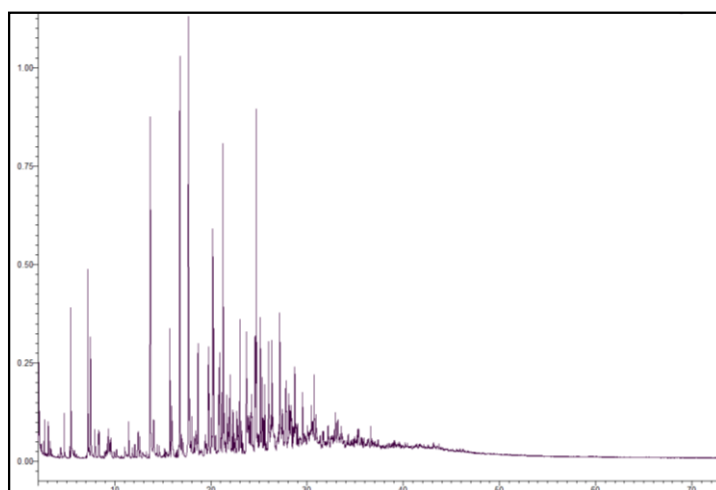
Condiciones del análisis	
<b>Análisis cromatográfico</b>	<b>Espectrómetro de masas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura del inyector: 280 °C</li> <li>• Caudal de gas por columna: 1 ml*min<sup>-1</sup></li> <li>• Relación de Split: 1:20</li> <li>• Volumen de inyección: 5 µl</li> <li>• Programa de temperaturas del horno:               <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Isotermo a 40 °C, 3min.</li> <li>▪ Calentamiento hasta 70 °C a 3 °C*min<sup>-1</sup>.</li> <li>▪ Isotermo 70 °C, 13 min.</li> <li>▪ Calentamiento hasta 220 °C a 5 °C*min<sup>-1</sup>.</li> <li>▪ Isotermo 220 °C, 35 min.</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de la fuente: 250 °C</li> <li>• Temperatura de la línea de transferencia: 280 °C</li> <li>• Corriente de emisión del filamento: 80 µA</li> <li>• Energía de ionización de electrones: 70 eV</li> </ul>

La identificación de los compuestos asociados a cada uno de los picos obtenidos en el correspondiente cromatograma se realizó mediante el software MS Data Review, el cual contiene una base de datos NIST EI-MS formada por más de 11.400 compuestos. En la Figura 4.13 se puede observar un cromatograma estándar de los productos líquidos obtenidos tras la reacción HDO de guayacol.



**Figura 4.13. Cromatograma GC-MS típico de la fase líquida obtenida en la reacción HDO de guayacol.**

Esta tecnología de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas también ha sido utilizada para la identificación de cada uno de los compuestos presentes en las fases líquidas obtenidas durante la reacción HDO de bio-oils de pirólisis, en este caso cada muestra fue diluida hasta un 4% p/p usando acetona grado HPLC. Debido a la enorme cantidad de compuestos diferentes presentes en el bio-oil, antes y después de reacción, como se puede observar en la Figura 4.14, éstos han sido agrupados en familias de compuestos, atendiendo al principal grupo funcional presente, para facilitar la interpretación y la cuantificación cualitativa de los mismos.



**Figura 4.14. Cromatograma GC-MS típico de la fase orgánica obtenida en la reacción HDO de bio-oils de pirólisis.**

En cuanto a los componentes de la fase gaseosa, obtenidos tanto en reacciones con compuestos modelo como con bio-oils de pirólisis, fueron identificados y cuantificados con la ayuda de un cromatógrafo de gases Micro-GC AGILENT CP-4900 equipado con dos canales (Molsieve 5Å y PPQ). Cada canal opera de manera independiente, incluyendo un inyector, un horno con columna capilar y un detector de

conductividad térmica (TCD). A la entrada de este equipo estaban instalados los filtros necesarios para evitar la llegada de partículas condensadas y de partículas sólidas a las columnas capilares.

Con objeto de realizar una correcta identificación y cuantificación de cada uno de los componentes de la fase gaseosa, se llevó a cabo el calibrado previo de cada uno de los dos canales con los que opera el cromatógrafo. Para ello se emplearon diferentes mezclas de gases con concentraciones conocidas disponibles en botellas de calibración. La Tabla 4.4 recoge los principales parámetros del método utilizado para el análisis de la fracción gaseosa.

**Tabla 4.4. Condiciones del análisis cromatográfico de gases.**

	Molsieve 5 Å	PPQ
Longitud de la columna (m)	10	10
Gas portador	He	He
Temperatura inyector (°C)	110	110
Temperatura columna (°C)	80	90
Presión (psi)	22	22
Backflush (s)	6	0
Tiempo de inyección (s)	60	60

La cuantificación de la fase sólida (coque) depositada sobre el catalizador se realizó mediante análisis termogravimétrico. Como se ha comentado en apartados anteriores, este tipo de análisis permite estudiar la evolución de la pérdida de peso que experimenta un material cuando se somete a un incremento controlado de temperatura, debido a la desorción o descomposición de los compuestos retenidos. El equipo utilizado, para estos análisis, fue una Termobalanza NETZSCH 449 F3 Jupiter. Para su realización, se depositaron alrededor de 20 mg de catalizador usado en un crisol de alúmina y se sometió a una rampa de calentamiento de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , partiendo de una temperatura inicial de  $60\text{ °C}$  hasta una temperatura máxima de  $1.000\text{ °C}$ , bajo una atmósfera oxidante creada por una caudal constante de aire de  $80\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Bajo estas condiciones de operación, se promueve la combustión del coque depositado sobre la muestra, permitiendo determinar la cantidad total de coque como resultado de la diferencia de peso entre la muestra inicial y final. A modo de ejemplo, en la Figura 4.15 se muestra el análisis termogravimétrico de un catalizador usado.

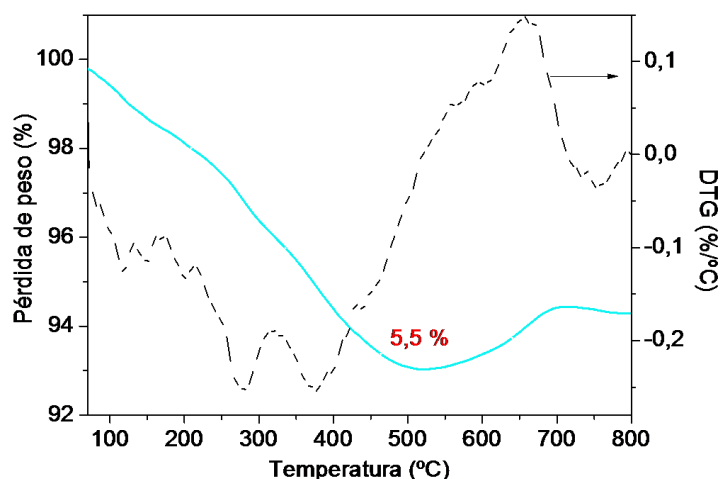


Figura 4.15. Análisis termogravimétrico del catalizador Ni-P/h-ZSM-5 usado en reacción.

Adicionalmente a todas las técnicas anteriormente mencionadas, cuando se utilizó bio-oil de pirólisis como sustrato se aplicaron dos análisis complementarios a cada una de las fases líquidas obtenidas, así como al catalizador usado, con objeto de poder realizar de la manera más exacta posible el correspondiente balance de materia. Estas técnicas complementarias fueron una valoración de Karl Fischer, para determinar el contenido de agua en las diferentes fases líquidas, y un análisis elemental del contenido de CHNS/O de procedencia orgánica, tanto para las fases líquidas como para el catalizador usado. A continuación se describen brevemente dichas técnicas:

- ❖ Valoración de Karl Fischer: Es un procedimiento de análisis químico empleado para determinar el contenido en agua. Se basa en la oxidación de dióxido de azufre con yodo en una solución de hidróxido metílico, teniendo lugar la siguiente reacción química:



Dicha valoración se puede realizar de forma volumétrica o coulométrica. En el presente trabajo se utilizó el método volumétrico, el cual se basa en añadir una solución que contiene yodo hasta que se advierte la primera traza de yodo sobrante. La cantidad de yodo convertido se determina a partir del volumen en bureta de la disolución Karl Fischer sobrante y a partir de dicha cantidad de yodo convertido se calcula el contenido en agua de la muestra. Para llevar a cabo dicha valoración, se utilizó un valorador automático Karl Fischer modelo V20 de la compañía METTLER TOLEDO.

- ❖ Análisis elemental CHNS/O: Este análisis se basa en la volatilización de una muestra por combustión total en atmósfera de oxígeno puro, liberándose los elementos a medir en forma de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , respectivamente. Un proceso posterior de reducción transforma



los NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, respectivamente. Todos los gases así formados (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>) son separados mediante una columna cromatográfica y se transfieren a un detector de conductividad térmica (TCD). Para realizar dicho análisis se ha utilizado un analizador de CHNS/O de la serie FLASH 2000 de la compañía THERMO SCIENTIFIC. Es importante destacar que el contenido en oxígeno se obtuvo por diferencia.

#### 4.4.4. Parámetros de evaluación de la actividad catalítica

En este apartado se definen los principales parámetros de reacción utilizados para comparar los resultados obtenidos en las reacciones de hidredesoxigenación de compuestos modelo. A continuación, se muestran las ecuaciones utilizadas para su cálculo:

- ✓ Conversión del reactivo (fenol, guayacol y m-cresol):

$$X_a = \frac{n_a^0 - n_a^F}{n_a^0} \times 100 \quad [8]$$

Donde " $n_a^0$ " es la cantidad inicial del reactivo "a" (fenol, guayacol y m-cresol) en moles y " $n_a^F$ " es la cantidad final del mismo en moles.

- ✓ Selectividad hacia el producto "i":

$$S_i = \frac{n_i}{n_a^0 - n_a^F} \times 100 \quad [9]$$

Donde " $n_i$ " es la cantidad del producto "i" en moles.

- ✓ Grado de hidredesoxigenación, HDO (%):

$$\text{HDO}(\%) = \left(1 - \frac{\sum_i n_i O_i}{n_a^0 \times X_a}\right) \times 100 \quad [10]$$

Donde " $O_i$ " representa el número de átomos de oxígeno que contiene el producto "i".

- ✓ Grado de hidredesaromatización, HDA (%):

$$\text{HDA}(\%) = \left(1 - \frac{\sum_i n_i A_i}{n_a^0 \times X_a}\right) \times 100 \quad [11]$$

Donde " $A_i$ " representa el número de anillos aromáticos que contiene el producto "i".

- ✓ Frecuencia de repetición, TOF (min<sup>-1</sup>):

$$\text{TOF} (\text{min}^{-1}) = \frac{V_i}{W \times M} \quad [11]$$

Donde " $V_i$ " representa la velocidad de conversión del reactivo "i" en  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ , " $W$ " es la cantidad de fase activa utilizada en reacción en gramos y " $M$ " indica el peso molecular de la fase activa ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

# 5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



## 5.1. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE FOSFUROS METÁLICOS SOPORTADOS EN LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS MODELO DEL BIO-OIL

Con el fin de obtener un catalizador prometedor para la reacción de hidrodeseoxigenación catalítica de bio-oils de pirólisis, se sintetizó una batería de fosfuros metálicos soportados mediante el método de impregnación húmeda. Los fosfuros metálicos utilizados han sido los constituidos por níquel, cobalto y molibdeno, debido a su elevada actividad en reacciones de hidrotratamiento<sup>70,71,147,148</sup>. Se estudió el efecto tanto del metal (Ni, Co, Mo) constituyente del fosfuro, como de la naturaleza del soporte, para lo que se seleccionaron materiales con diferentes propiedades físico-químicas y estructurales: tres sólidos mesoporosos (Al-SBA-15, CMK-3 y m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y dos zeolitas de porosidad jerarquizada (h-ZSM-5 y h-Beta). La incorporación de cada uno de los fosfuros metálicos se llevó a cabo utilizando una relación molar Me/P de 1, lo que supone un exceso de fósforo con respecto a la cantidad estequiométrica, con el fin de promover la formación de las fases Ni<sub>2</sub>P, Co<sub>2</sub>P y MoP, ya que se han postulado como las más activas en procesos de hidrotratamiento<sup>149</sup>.

La evaluación de la actividad catalítica de dichos catalizadores se realizó mediante reacciones de hidrodeseoxigenación de fenol y guayacol, compuestos habitualmente presentes en el bio-oil de pirólisis en un porcentaje significativo. Posteriormente, se seleccionó el sistema catalítico que mostró mejor comportamiento para su aplicación en reacción de HDO de bio-oils reales.

### 5.1.1. Comparación de catalizadores mesoporosos impregnados con fosfuros metálicos en la reacción HDO de fenol

Entre los soportes investigados para depositar los fosfuros metálicos se seleccionaron tres de naturaleza mesoporosa, ya que este tipo de materiales poseen buenas propiedades texturales (elevada superficie BET y tamaño de poro en el rango de los mesoporos), que facilitan la dispersión de fases activas y reducen las restricciones difusionales de materia durante la reacción. Los tres soportes empleados presentan diferentes características físico-químicas con el fin de evaluar su influencia sobre las propiedades finales del catalizador y, por tanto, sobre su actividad, siendo los siguientes: un aluminosilicato mesoestructurado tipo Al-SBA-15, una alúmina mesoporosa (m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y un carbón mesoporoso ordenado tipo CMK-3. La actividad catalítica de todos los materiales sintetizados fue evaluada en la reacción de hidrodeseoxigenación de fenol a 220 °C y 40 bar de presión de hidrógeno.

## A) Caracterización de los catalizadores

Con el fin de determinar la relación entre las propiedades físico-químicas y estructurales de los catalizadores propuestos y los resultados catalíticos obtenidos en reacciones de hidrodeshidrogenación, los materiales sintetizados fueron analizados usando las diferentes técnicas de caracterización descritas en el apartado Materiales y Métodos. Es importante destacar que para el proceso de caracterización se ha utilizado el material soportado en su forma reducida, es decir, una vez aplicado el correspondiente tratamiento de reducción y de pasivación.

El contenido final de cada uno de los metales (Ni, Co y Mo) y de fósforo, así como la cantidad de aluminio incorporada en cada sistema catalítico, se recogen en la Tabla 5.1. Es interesante destacar que todos los sistemas catalíticos que contienen tanto Ni-P como Co-P presentan ratios molares metal/fósforo mayores que uno, el cual fue el valor experimental usado durante el proceso de incorporación de los fosfuros metálicos. Este aumento del ratio molar Me/P se debe a la eliminación del exceso de fósforo introducido durante el proceso de reducción en forma de  $\text{PH}_3$  gaseoso<sup>87,150</sup>. No obstante, ninguno de estos materiales alcanza un valor en dicho ratio Me/P de 2, el cual se corresponde con la relación estequiométrica de las fases  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Co}_2\text{P}$ , indicando que la eliminación del exceso de fósforo no fue total. Este efecto es más pronunciado en los catalizadores basados en m- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en los cuales el ratio molar metal/fósforo es el más próximo a la unidad. Los materiales basados en Mo-P, independientemente del material utilizado como soporte, presentan un ratio molar Mo/P muy próximo a 1, que en este caso coincide con la relación estequiométrica asociada a la formación de la fase MoP y no se corresponde con la presencia de un exceso de fósforo.

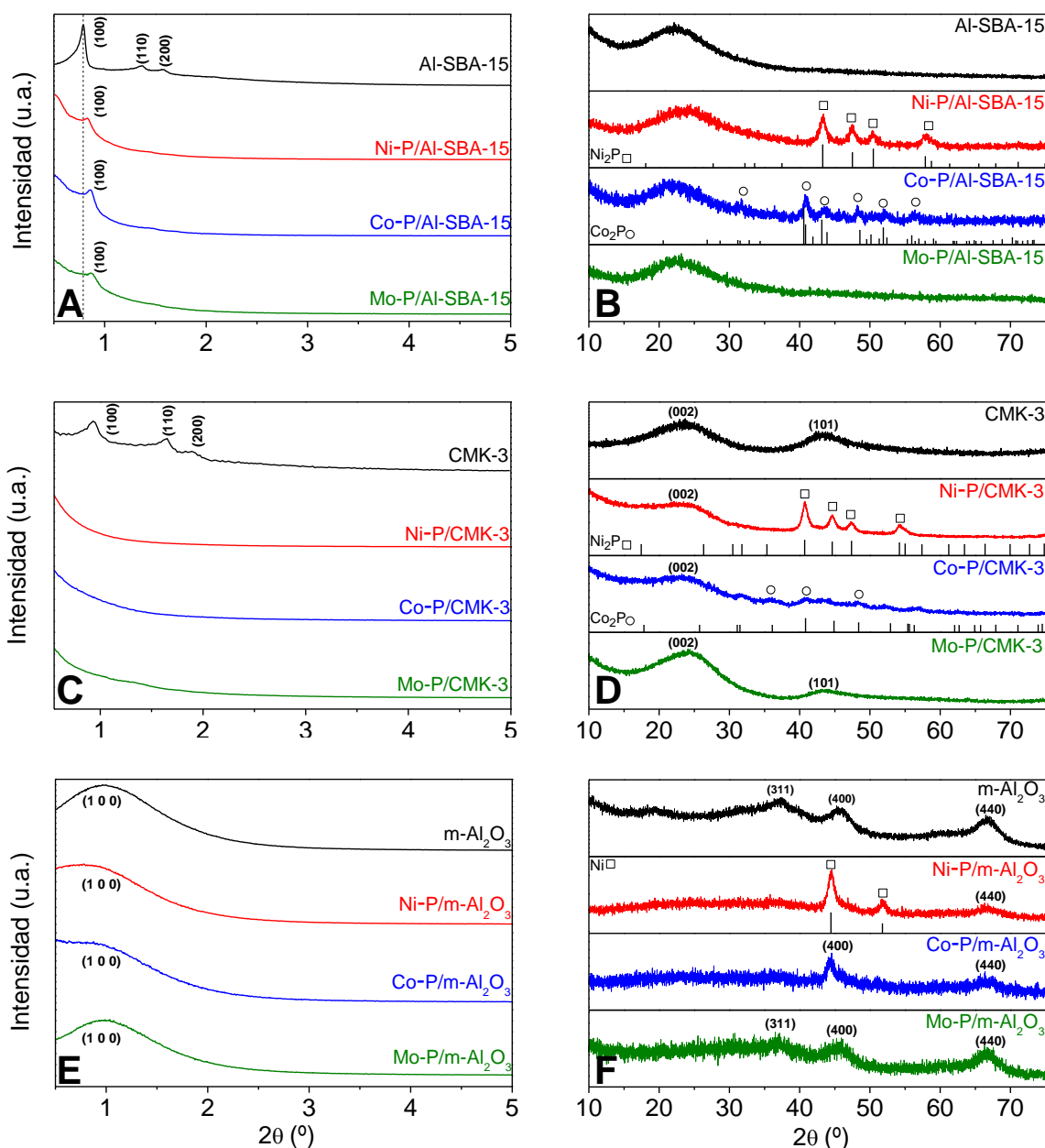
**Tabla 5.1 Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: composición química obtenida mediante ICP-OES.**

Catalizador	Ratio Si/Al	Níquel (%p/p)	Cobalto (%p/p)	Molibdeno (%p/p)	Fósforo (%p/p)	Ratio Me/P
Al-SBA-15	67	-	-	-	-	-
Ni-P/Al-SBA-15	67	10,5	-	-	3,9	1,4
Co-P/Al-SBA-15	67	-	10,9	-	4,7	1,2
Mo-P/Al-SBA-15	67	-	-	9,2	3,1	1,0
Ni-P/CMK-3	-	11,1	-	-	3,8	1,6
Co-P/CMK-3	-	-	12,2	-	4,9	1,3
Mo-P/CMK-3	-	-	-	12,0	4,5	0,9
Ni-P/m- $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	9,5	-	-	3,7	1,3
Co-P/m- $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	9,7	-	5,0	1,0
Mo-P/m- $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	9,4	3,3	0,9

En la Figura 5.1 se muestran los difractogramas, a bajo y alto ángulo, de todos los soportes así como de los catalizadores sintetizados, en su forma reducida. Los difractogramas a alto ángulo mostrados en la Figura 5.1.B, D y F han sido registrados con objeto de confirmar tanto la presencia así como el tipo de fase de fosfuro metálico formada, una vez llevado a cabo el proceso de reducción. Tras la incorporación de los distintos fosfuros metálicos se observan diferencias significativas en función tanto del soporte como de la fase activa empleada. Así pues, en los difractogramas a alto ángulo de los fosfuros de níquel y de cobalto soportados sobre Al-SBA-15 y CMK-3 (Fig. 5.1.B y D) se puede distinguir la presencia de los picos de difracción correspondientes a la formación de las fases Ni<sub>2</sub>P (código PDF: 03-065-1989) y Co<sub>2</sub>P (código PDF: 00-032-0306), respectivamente. En el caso del soporte CMK-3, las señales de difracción asociadas con la formación de la fase Co<sub>2</sub>P son difíciles de distinguir debido a su baja intensidad y mayor anchura, lo que es posible atribuir a una elevada dispersión de dicha fase sobre el soporte que conlleva tamaños de cristales más pequeños. Los picos de difracción correspondientes a la formación de las fases Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P no se observan en los difractogramas realizados sobre el material m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.5.1.F) indicando que no se ha producido su formación o, por otro lado, que presentan un tamaño de partícula demasiado pequeño para poder ser distinguidas a través de dicha técnica. Asimismo, para este soporte se pueden observar las señales de difracción asociadas con la formación de Ni y Co metálico. La existencia de especies metálicas de Ni y Co, así como la presencia de un exceso de fósforo en la superficie del catalizador (confirmado mediante ICP-OES), se han atribuido al resultado de una fuerte interacción entre las especies de fósforo y la superficie de la alúmina, la cual inhibe la formación de las fases Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P, generando la aparición de otras fases tipo AlPO<sub>4</sub><sup>151-153</sup>. Un fenómeno similar fue observado por Sawhill y col.<sup>154</sup> al soportar fosfuro de níquel, con diferentes ratios molares Ni/P, sobre una gamma alúmina comercial. En este caso, los autores advirtieron que parte del fósforo incorporado reaccionaba con la superficie del soporte generando especies AlPO<sub>4</sub> y dando lugar a la formación de especies de fosfuro de níquel con bajo contenido en fósforo, como es el caso de la fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, en lugar de especies Ni<sub>2</sub>P. En este mismo sentido, Cecilia y col.<sup>155</sup> intentaron promover la formación de la fase CoP sobre una alúmina comercial pero, debido a la fuerte interacción entre el fósforo y el aluminio, se produjo la generación de la fase Co<sub>2</sub>P, la cual es más pobre en fósforo que la CoP, junto con cantidades importantes de AlPO<sub>4</sub>.

En el caso de los materiales impregnados con los precursores de fosfuro de molibdeno, no se observan, en ninguno de los tres soportes empleados, señales de difracción que puedan sugerir la formación de partículas de fosfuro de molibdeno. Este hecho puede ser debido a un elevado grado de dispersión de la

fase MoP alcanzado sobre cada uno de los soportes, dando lugar a la formación de nanopartículas de tamaño de cristal muy pequeño, imposibilitando su detección a través de difracción de rayos X, o puede ser consecuencia de una incompleta reducción de los precursores MoP puesto que mediante los análisis ICP se ha confirmado la presencia tanto de Mo como de P en estos catalizadores.



**Figura 5.1. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: análisis DRX a bajo (A, C y E) y alto ángulo (B, D y F).**

Por otro lado, los difractogramas a alto ángulo también se han utilizado para obtener información del ordenamiento a nivel atómico de los soportes. En los difractogramas de los materiales basados en Al-SBA-15 (Fig. 5.1.B), se puede observar siempre un señal localizada a aproximadamente  $2\theta=22,5^\circ$ , asociada al carácter amorfo de sus paredes<sup>156</sup>. En el caso del CMK-3 se observan dos señales de difracción, a alto ángulo



(Figura 5.1.D), ( $2\theta = 23,5^\circ$  y  $43,5^\circ$ ) correspondientes con los índices de Miller (0 0 2) y (1 0 1) representativos de la estructura del grafito<sup>157</sup>. La baja intensidad y la elevada amplitud que muestra la señal asociada al plano (0 0 2) indica que este carbón presenta un elevado grado de desorden estructural, con lo cual se puede considerar esencialmente amorfo. La alúmina mesoporosa presenta tres reflexiones a alto ángulo (Fig. 5.1.F) asociadas con los índices de Miller (3 1 1), (4 0 0) y (0 0 4), que confirman la formación de la fase gamma de la alúmina. La pequeña intensidad de la señal asociada al plano (3 1 1) pone de manifiesto su baja cristalinidad, pudiendo considerarse como un material amorfo que contiene algunos dominios cristalinos de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con respecto a los difractogramas a bajo ángulo, en la Figura 5.1.A se puede observar que el material Al-SBA-15 presenta tres reflexiones bien definidas a valores de  $2\theta$  de  $0,79^\circ$ ,  $1,37^\circ$  y  $1,58^\circ$ , que se corresponden con los planos de los índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente, representativos de una simetría hexagonal *p6mm* plana con un elevado ordenamiento<sup>125</sup>. Sin embargo, tras la incorporación de los fosfuros metálicos, las dos últimas señales prácticamente desaparecen y el pico principal de difracción (1 0 0) se encuentra desplazado hacia valores de ángulos mayores ( $2\theta = 0,83^\circ$ ). Dicho desplazamiento es causado por una disminución en la distancia entre los planos (1 0 0). Esta disminución puede estar provocada por una reducción tanto del diámetro de poro como en el espesor de la pared de dichos poros, probablemente causada por la elevada temperatura ( $650^\circ\text{C}$ ) a la que se ha producido el tratamiento de reducción. Por otro lado, la desaparición de las reflexiones localizadas a valores de  $2\theta$  de  $1,37^\circ$  y  $1,58^\circ$  puede deberse a un efecto de apantallamiento durante la difracción de la radiación X debido a la elevada carga de fosfuro metálico sobre el material.

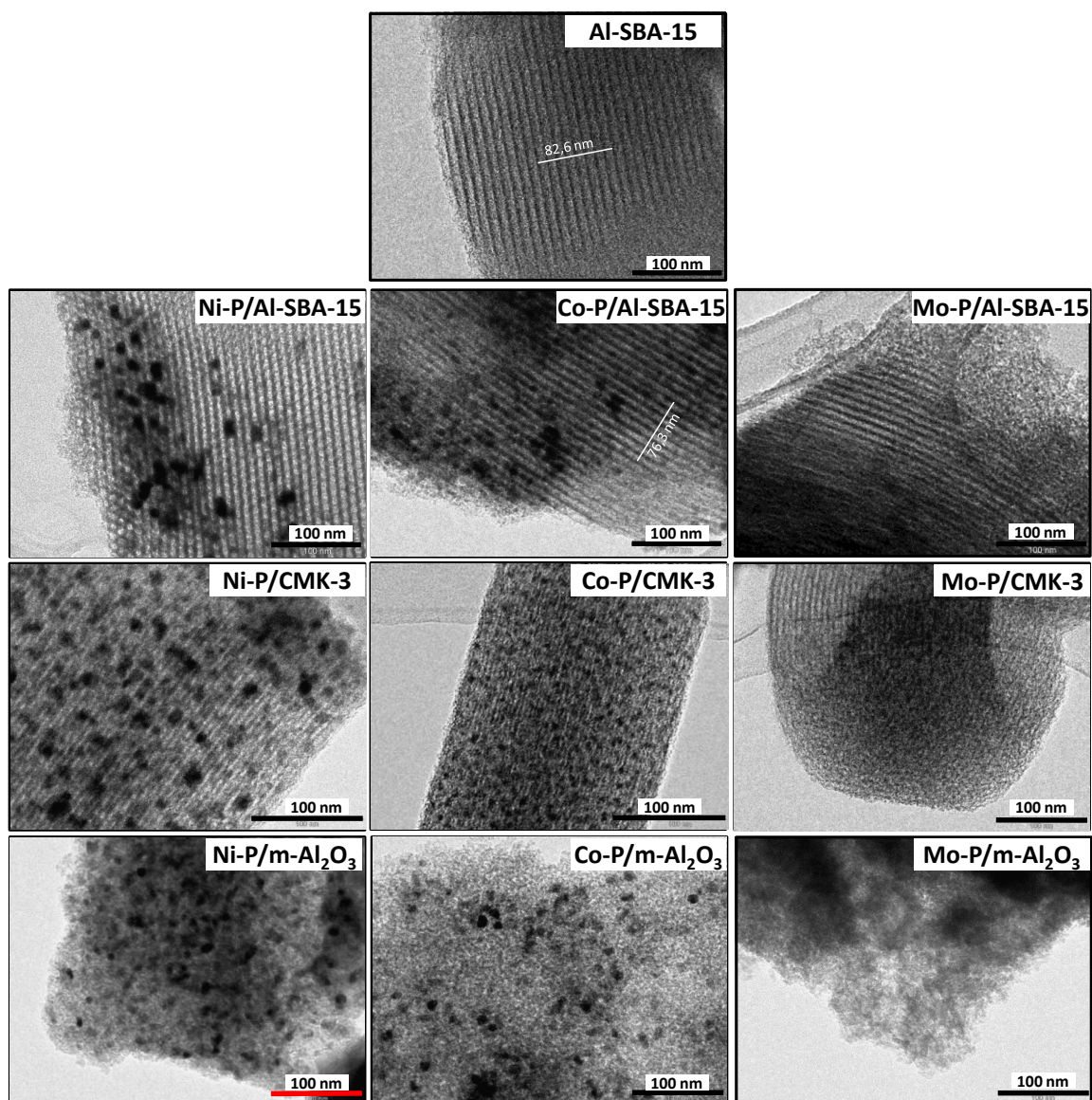
En el difractograma a bajo ángulo correspondiente al carbón mesoporoso CMK-3 (Fig. 5.1.C), se observan también los picos asociados a los planos de los índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) correspondientes a la estructura hexagonal *p6mm* plana, característica del material SBA-15, el cual se emplea como molde en el proceso de síntesis del material CMK-3. Sin embargo, tras la incorporación de los fosfuros metálicos, dichas reflexiones desaparecen totalmente lo que puede deberse a una pérdida del ordenamiento mesoscópico del CMK-3 o, por el contrario, a un apantallamiento de la señal de DRX causada por la alta carga de fosfuro metálico, al igual que en el caso de material Al-SBA-15. Por último, en el caso de la alúmina mesoporosa se observa una señal de difracción de gran anchura centrada aproximadamente a  $2\theta = 0,99^\circ$  (Fig.5.1.E), tanto en el material de partida como en los sistemas catalíticos soportados. Esta señal

es característica de los materiales que carecen de ordenamiento pero que poseen cierta homogeneidad tanto en el tamaño de poro como en el espesor de la pared del mismo.

En la Figura 5.2 se muestran las imágenes TEM correspondientes a todos los catalizadores sintetizados, una vez llevado a cabo el proceso de reducción y pasivación, junto con la del soporte Al-SBA-15. En las micrografías TEM de los materiales mesoestructurados tipo Al-SBA-15, se observa que todos ellos conservan la estructura hexagonal ordenada de canales cilíndricos una vez llevada a cabo la incorporación de las distintas fases activas. No obstante, al medir la anchura del mismo número de canales mesoporosos tanto en el soporte Al-SBA-15 como en el material impregnado Co-P/Al-SBA-15, se observa una reducción tanto del diámetro de los canales como del espesor de los mismos. Este fenómeno está en concordancia con el desplazamiento hacia mayores ángulos  $2\theta$  de la señal correspondiente al índice de Miller (1 0 0) observado en el análisis de rayos X y, como se ha comentado anteriormente, está promovido por una contracción de la estructura hexagonal mesoporosa del Al-SBA-15 debido a la alta temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de reducción.

Todos los catalizadores basados en CMK-3 también conservan la estructura hexagonal ordenada tras realizar los procesos de impregnación, calcinación y reducción. Este hecho confirma que la pérdida de las señales de difracción a bajos ángulos, observada en los fosfuros metálicos soportados sobre CMK-3, se encuentra atribuida a un fenómeno de distorsión de la propia señal de rayos X provocada por el alto contenido en fósforo y no a una pérdida de ordenamiento mesoscópico. Por otro lado, las imágenes TEM de los materiales basados en m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran la presencia de un sistema mesoporoso del tipo agujero de gusano formados por cristales de pequeño tamaño<sup>129,130</sup>.

Tanto en las imágenes TEM del material Ni-P/Al-SBA-15 como del Co-P/Al-SBA-15 se puede observar que una elevada proporción de las partículas de fosfuros metálicos están situadas en el interior de los canales mesoporosos, y el resto, de mayor tamaño, se localizan sobre la superficie externa del soporte, lo que se traduce una importante heterogeneidad en la dispersión de dichas partículas. Por otro lado, en las micrografías de los fosfuros de níquel y cobalto soportados sobre CMK-3, las partículas de fósforo presentan un menor tamaño y la mayoría de éstas parecen localizarse a lo largo de los canales mesoporosos, mostrando un grado de dispersión mayor que el observado en el material Al-SBA-15.



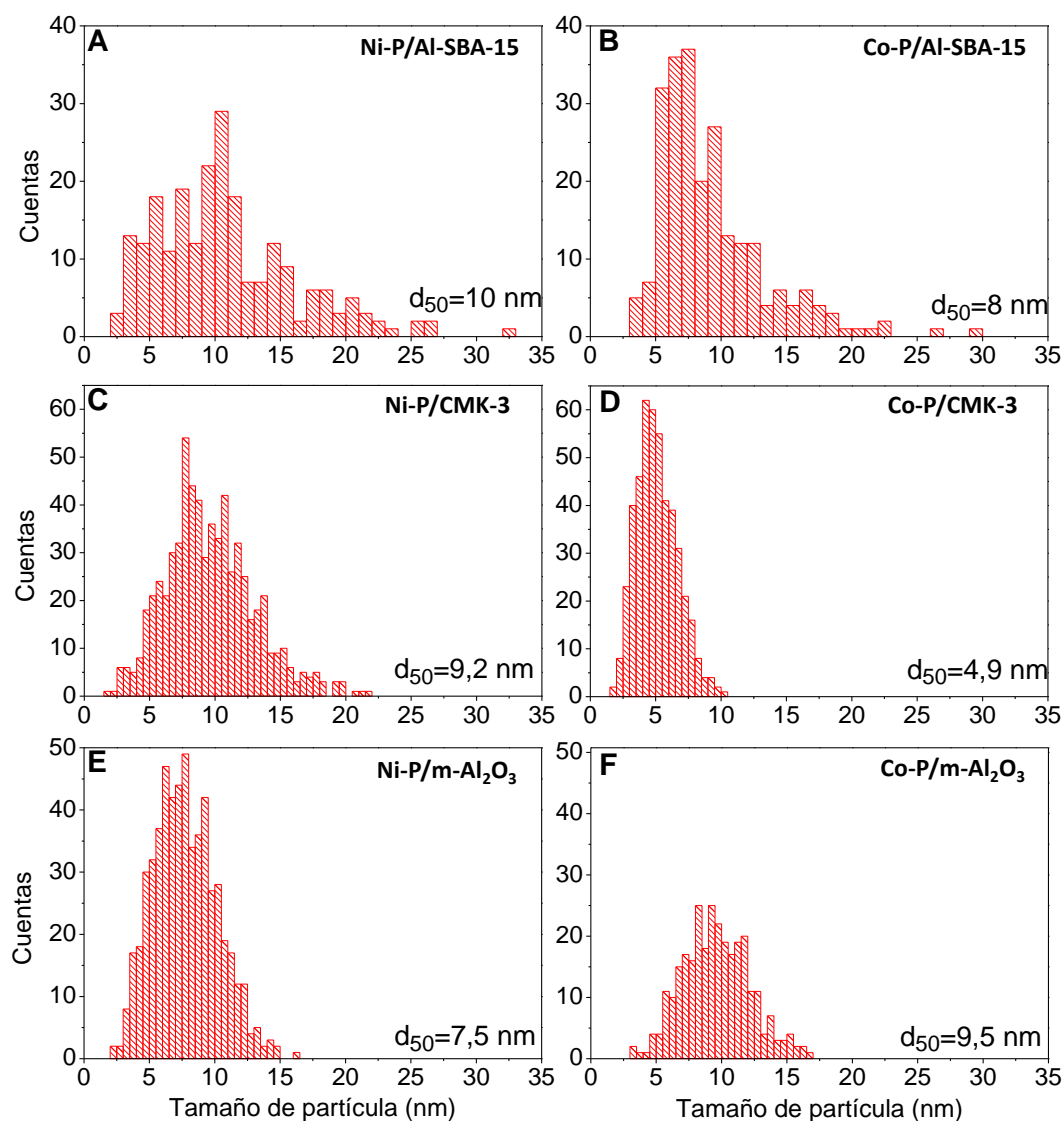
**Figura 5.2. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: imágenes TEM de los catalizadores reducidos y pasivados.**

Comparando las imágenes TEM de los materiales Ni-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las partículas de fase activa muestran una peor dispersión en el caso del Co. Este hecho puede ser atribuido a la formación de cobalto en lugar de fosfuro de cobalto, debido a la fuerte interacción entre la alúmina y el fósforo, dado que el cobalto es un metal que tiende a formar agregados de partículas durante el proceso de transformación de los nitratos en el correspondiente óxido.

En ninguna de las imágenes TEM de los materiales basados en MoP se observa la presencia de partículas de dicha fase, lo que concuerda con la ausencia de señales en los difractogramas de rayos X a alto ángulo mostrados anteriormente. Aunque un tamaño de partícula extremadamente pequeño podría explicar este resultado, dado que las fases metálicas suelen distinguirse de manera relativamente fácil mediante

microscopía de transmisión de electrones debido a su mayor densidad (y por tanto contraste) que los soportes basados en óxidos inorgánicos o carbones, parece razonable interpretar que el Mo se encuentra formando una especie o fase diferente.

A partir de las imágenes TEM se contabilizaron y midieron las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Co}_2\text{P}$  presentes en los sistemas catalíticos y a partir de dichos valores se representaron las distribuciones de tamaños de partícula que se muestran en la Figura 5.3.



**Figura 5.3. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: distribución de tamaños de partículas.**

Comparando las distribuciones obtenidas para los fosfuros de níquel y cobalto soportados sobre Al-SBA-15 y CMK-3 (Fig. 5.3.A, B, C y D), se observa que las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  presentan un mayor tamaño medio que las de  $\text{Co}_2\text{P}$  en ambos soportes. Asimismo, las partículas de fosfuros metálicos presentan una

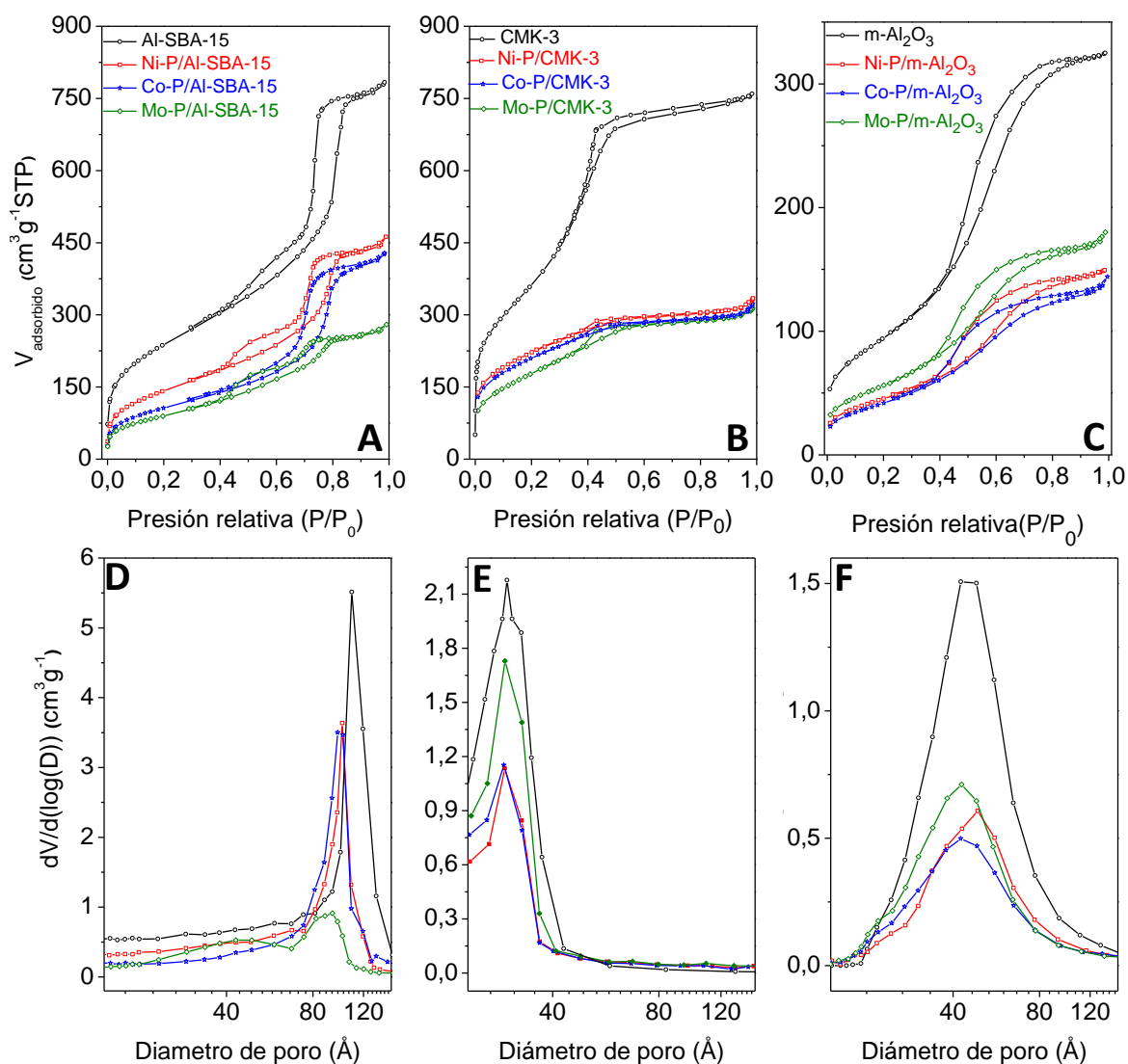
dispersión más homogénea sobre el soporte CMK-3, puesto que las distribuciones de tamaños de poro son más estrechas que las de los fosfuros soportados sobre Al-SBA-15.

En el caso del soporte m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa que las partículas de Co<sup>0</sup> presentan un tamaño medio superior que las de Ni<sup>0</sup>, corroborando su mayor tendencia a formar agregados durante el proceso de calcinación de los correspondientes nitratos.

En la Figura 5.4 se recogen las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno tanto de los soportes como de los materiales impregnados, además de las distribuciones de tamaños de poro obtenidas utilizando el método BJH. Como se puede observar, todos los sistemas analizados muestran isotermas tipo IV características de sólidos mesoporosos, según la clasificación de la I.U.P.A.C. En el caso de los catalizadores Me-P/Al-SBA-15 (Fig. 5.4.A y D), las isotermas presentan un ciclo histéresis tipo H1. Éste se encuentra asociado a sólidos mesoporosos que poseen canales de poros cilíndricos bien definidos y aparecen a presiones relativas (P/P<sub>0</sub>) comprendidas entre 0,4 y 0,8 debido a fenómenos de condensación capilar<sup>158</sup>. Dichos canales mesoporosos presentan tamaños de poro alrededor de los 11 nm, como se puede observar en la distribución de tamaño de poro (Fig. 5.4.D). Además, este ciclo de histéresis exhibe dos tramos en la rama de desorción debido a la existencia de poros con forma de “cuellos de botella”, lo que puede estar asociado a la presencia de aluminio extra red<sup>159</sup>.

Las isotermas de los materiales basados en el carbón tipo CMK-3 muestran un salto de adsorción (Fig. 5.4.B) localizado a presiones relativas entre 0,4 y 0,6, correspondiente a un único tamaño de poro en el rango de los mesoporosos. Como se puede observar en la distribución de tamaño de poro (Fig. 5.4.E), estos carbones exhiben una distribución bastante estrecha, centrada a 30 Å, lo cual indica la existencia de poros uniformes y regulares. Esta porosidad se genera como consecuencia de la eliminación del molde silíceo SBA-15 utilizado en su síntesis, el cual da lugar a la formación de un material carbonoso con una estructura formada por cilindros sólidos interconectados<sup>160</sup>.

Por último, los sistemas catalíticos Me-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan un ciclo de histéresis tipo H2 y una distribución de tamaño de poro relativamente más ancha que en el caso de los catalizadores basados en Al-SBA-15 y CMK-3.



**Figura 5.4. Fosforos metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K (A-C) y distribución de tamaños de poro (D-F).**

La incorporación de los distintos fosforos metálicos no afecta significativamente a la forma de las isothermas ni a las distribuciones de tamaño de poro, puesto que siguen siendo semejantes a las de los soportes de partida, excepto en el caso de los materiales Me-P/Al-SBA-15. En este sentido, en la Figura 5.4.D se observa que la impregnación de los fosforos metálicos sobre el material Al-SBA-15 provoca una disminución en el diámetro de poro medio. Este hecho confirma, como se ha postulado anteriormente mediante los análisis de DRX y las imágenes TEM, que la elevada temperatura alcanzada durante el proceso de reducción (650 °C) provoca una condensación de la estructura con la consecuente disminución tanto en el diámetro de poro como en el espesor de la pared de dichos poros.

Por otro lado, cabe destacar que se observa una reducción importante en la capacidad de adsorción de nitrógeno en todos los materiales al incorporar los fosforos metálicos, lo que se traduce en variaciones

importantes de los parámetros texturales. En este sentido, tal y como puede apreciarse en la Tabla 5.2, todos los soportes presentan una disminución en dichos parámetros tanto en la superficie específica como en el volumen de poros (Figura 5.4 y Tabla 5.2). Esta pérdida de superficie específica es más significativa en los catalizadores basados en Al-SBA-15 y m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, llegando a alcanzar valores por debajo de un 40 % y 60 %, respectivamente, con respecto al valor inicial. Por otro lado, en el caso de los soportados sobre CMK-3, la pérdida de superficie es del 35 % con respecto al valor de partida. La disminución de sus propiedades texturales es muy superior a la que cabría esperar para un caso hipotético de mezcla física entre las dos fases (soporte y fosforo metálico), lo que corrobora que las partículas de fase activa se encuentran distribuidas tanto en el interior de los poros (oclusión parcial) como en la superficie externa de cada uno de los soportes mesoporosos.

**Tabla 5.2. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: propiedades texturales.**

Catalizador	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{MESO+EXT}^b$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{MICRO}^c$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_T^d$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{MICRO}^e$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro <sup>f</sup> (nm)	Tamaño de partícula <sup>g</sup> (nm)	Tamaño de cristal <sup>h</sup> (nm)
Al-SBA-15	870	715	155	1,180	0,062	10,90	-	-
Ni-P/Al-SBA-15	524	487	37	0,680	0,009	10,12	10	8,4
Co-P/Al-SBA-15	391	372	19	0,641	0,002	10,12	8	10,3
Mo-P/Al-SBA-15	329	329	-	0,412	-	9,35	-	-
CMK-3	1145	1145	-	1,178	-	2,97	-	-
Ni-PCMK-3	793	793	-	0,487	-	2,93	9,2	9,2
Co-P/CMK-3	752	752	-	0,476	-	2,91	4,9	-
Mo-P/CMK-3	654	654	-	0,463	-	2,92	-	-
m-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	345	345	-	0,499	-	4,26	-	-
Ni-P/m-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166	166	-	0,229	-	4,87	7,5	7,9
Co-P/m-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153	153	-	0,209	-	4,25	9,5	6,3
Mo-P/m-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	206	206	-	0,267	-	4,28	-	-

<sup>a</sup> Superficie específica calculada por el método BET.

<sup>b</sup> Superficie mesoporosa + externa calculada mediante t-Plot.

<sup>c</sup> Superficie microporosa calculada como la diferencia entre  $S_{BET}$  y  $S_{MESO+EXT}$ .

<sup>d</sup> Volumen total de poro medido a  $P/P_0 \approx 0,97$ .

<sup>e</sup> Volumen de microporo calculado por t-Plot.

<sup>f</sup> Diámetro de poro aplicando el método BJH a la rama de adsorción.

<sup>g</sup> Tamaño medio del fosforo metálico calculado a partir de las imágenes TEM.

<sup>h</sup> Tamaño de cristal calculado aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción más intenso.

Tanto en los fosfuros metálicos impregnados sobre Al-SBA-15 como en los soportados sobre CMK-3 se observa que la incorporación de la fase MoP promueve una mayor reducción de superficie específica y de volumen de poro total, en comparación con los fosfuros de níquel y cobalto. Este efecto encaja con el elevado grado de dispersión supuesto para las partículas de MoP sobre ambos materiales, muy superior que el del resto de fosfuros metálicos, lo que conlleva un mayor grado de bloqueo de los canales

mesoporosos y, por tanto, de pérdida de las propiedades texturales. Adicionalmente, en el caso de los materiales formados por Al-SBA-15, el soporte de partida presenta cierta microporosidad, la cual disminuye considerablemente al incorporar los fosfuros metálicos, lo que denota que también son ocupados y/o bloqueados.

En el caso de la alúmina mesoporosa, los materiales que contienen Ni y Co exhiben una mayor pérdida de superficie BET y de volumen de poro que el Mo-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, probablemente debido a la mayor interacción que presentan las partículas metálicas de Ni y Co con el soporte, dando lugar a la formación de espinelas de Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lo que puede ser la causa del aumento en el grado de dispersión de dichas partículas<sup>152</sup>.

Atendiendo al diámetro de poro (Tabla 5.2) de cada uno de los materiales, calculado a partir de las isothermas de N<sub>2</sub>, al tamaño medio de partícula de fase activa (Fig. 5.3) y a las imágenes TEM (Fig. 5.2), se puede concretar que la mayoría de las partículas metálicas de Ni y Co depositadas sobre la alúmina mesoporosa se encuentran localizadas en la superficie externa del material formando agregados, especialmente en el caso del Co, y un menor número de ellas se ubican en el interior de los canales mesoporosos. Asimismo, es importante resaltar la heterogeneidad que existe en la distribución de las nanopartículas de los fosfuros de níquel y cobalto sobre el material Al-SBA-15 (Fig. 5.3A y B), presentando partículas con un tamaño medio mayor al diámetro de poro medio del soporte, las cuales posiblemente se encuentren depositadas sobre la superficie externa del material y, a su vez, otras partículas más pequeñas y con una morfología más alargada que probablemente estén depositadas a lo largo de los canales mesoporosos. De igual manera, los fosfuros metálicos soportados sobre CMK-3 presentan una distribución de partícula mucho más homogénea, como ya se ha comentado previamente. Este comportamiento es especialmente pronunciado en el caso del Co<sub>2</sub>P, en el cual se alcanzó el mayor grado de dispersión como se puede observar en las micrografías TEM (Fig. 5.2). Esta elevada dispersión de las partículas de fosfuros metálicos sobre el soporte CMK-3 se atribuye al menor tamaño de partícula alcanzado sobre este soporte debido a que la mayoría de éstas se encuentran alojadas a lo largo de los canales mesoporosos (Fig. 5.2). En resumen, se puede concluir que la dispersión de las distintas fases activas sobre los soportes estudiados aumenta en el siguiente orden: Al-SBA-15 < m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < CMK-3.

El tamaño de cristal de las partículas de Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P se determinó mediante la ecuación de Scherrer y los valores se encuentran recogidos en la Tabla 5.2. De manera general, estos valores son bastantes



similares a los tamaños de partícula medios, obtenidos a partir de las imágenes TEM, indicando que las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Co}_2\text{P}$  poseen una naturaleza monocristalina.

La determinación de la cantidad y la fortaleza de los centros ácidos presentes en los soportes que contienen aluminio se ha llevado a cabo mediante desorción térmica programa (TPD) de  $\text{NH}_3$ . Las curvas de TPD- $\text{NH}_3$  obtenidas se muestran en la Figura 5.5. Para el CMK-3 también se llevó a cabo este análisis pero no se obtuvo señal alguna ya que carece de acidez. El perfil de desorción de amoníaco del soporte Al-SBA-15 (Fig. 5.5.A) se puede intuir la presencia de dos picos de desorción, centrados alrededor de 250 y 475 °C, asociados con la existencia de centros ácidos de fortaleza media y fuerte. Aun así, el hecho de presentar un señal con tanta anchura puede implicar la presencia de centros ácidos de diferente fortaleza que, según bibliografía, podrían tratarse de centros tanto tipo Lewis como Brönsted<sup>161,162</sup>. La acidez de este material, calculada a partir de la cantidad de amoníaco desorbido, es de 0,14 mmol equivalentes de  $\text{NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

En la Figura 5.5.A también se muestra el perfil de desorción de  $\text{NH}_3$  de la alúmina mesoporosa, el cual presenta una mayor intensidad comparado con el del material Al-SBA-15, además de una mayor amplitud de señal, que se extiende desde los 220 hasta los 470 °C. La cantidad de amoníaco desorbido en este soporte es de 0,39 mmol equivalentes de  $\text{NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor considerablemente mayor que el del Al-SBA-15, indicando que la concentración de centros ácidos en la alúmina es mayor. Este material presenta un único pico de desorción centrado a 300 °C que se suele atribuirse a una acidez intermedia. Sin embargo, dicha señal es bastante asimétrica y presenta un hombro a altas temperaturas, lo que podría ser el resultado de la contribución tanto de centros ácidos de fortaleza media como fuerte.

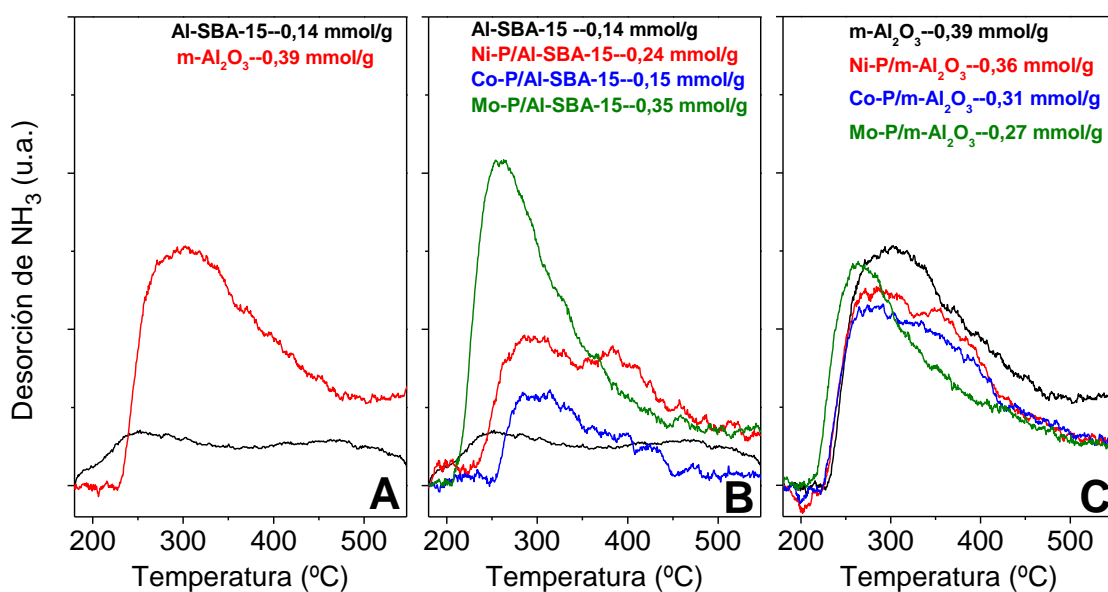


Figura 5.5. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: perfiles de TPD- $\text{NH}_3$ .

Con el fin de esclarecer la relación existente entre la incorporación de cada uno de los fosfuros metálicos y la acidez total del sistema catalítico resultante, se realizaron los análisis de desorción térmica programada de  $\text{NH}_3$  de los materiales soportados. En este caso, también se realizó el análisis de TPD- $\text{NH}_3$  a los fosfuros metálicos soportados sobre CMK-3 pero, al igual que el soporte, no mostraron señal alguna.

En la Figura 5.5.B se muestran los perfiles de desorción de los fosfuros metálicos soportados sobre Al-SBA-15. Para el caso de las fases  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Co}_2\text{P}$ , puede apreciarse un nuevo pico de desorción, de una intensidad mayor y a una temperatura en torno a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando la generación de una cantidad importante de nuevos centros ácidos de fortaleza media asociados a la formación de cada fosfuro. Cuando se incorpora el fosfuro de molibdeno, aparece también un pico pero de intensidad muy superior y a menores temperaturas ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ , aprox.), lo que denota la generación de una acidez muy diferente en este último material. Atendiendo a la bibliografía, la diferencia de acidez entre fosfuros metálicos soportados puede relacionarse con la acidez de Brönsted generada debido a la formación de grupos  $\text{P-OH}^{\text{90}}$ . Sin embargo, el comportamiento tan diferente cuando se trató de dispersar MoP, teniendo en cuenta además los resultados ya descritos al aplicar otras técnicas de caracterización, sugiere que es otro tipo de especies las que contribuyen a la modificación de la acidez del catalizador. Por otro lado, el perfil de desorción del material Ni-P/Al-SBA-15 muestra un hombro a temperaturas ente  $350$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando en una mayor cantidad de amoníaco desorbido si se compara con el material de partida (Al-SBA-15). Este efecto es menos pronunciado en caso del Co-P/Al-SBA-15, lo que pone de manifiesto que el  $\text{Ni}_2\text{P}$  presenta una serie de características ácidas, principalmente relacionadas con la presencia de centros ácidos de naturaleza fuerte, diferentes al resto de fosfuros, que pueden ser determinantes en su actividad catalítica en reacciones de HDO.

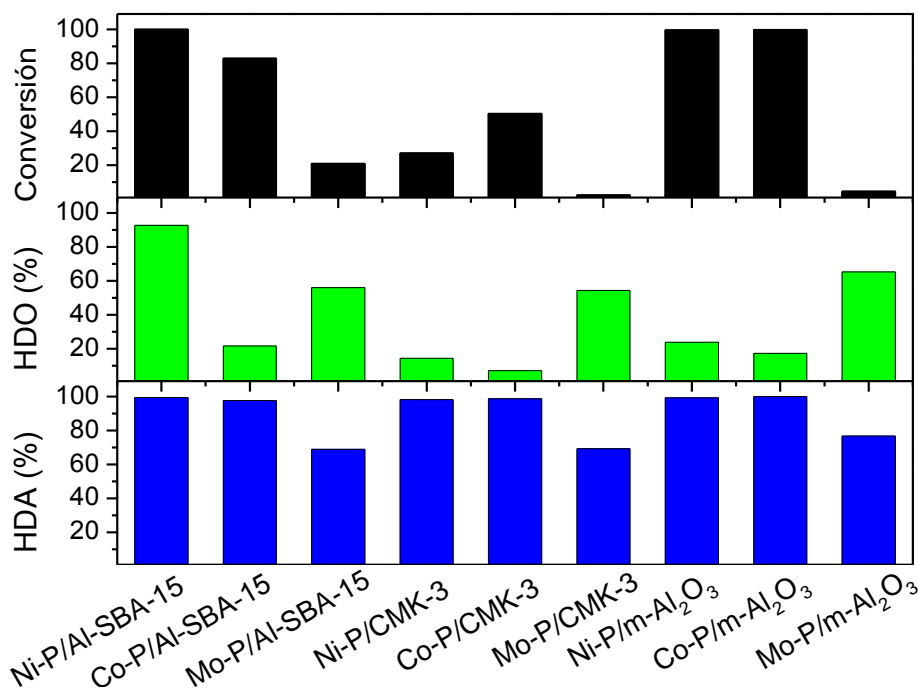
En la Figura 5.5.C se presentan las curvas de TPD- $\text{NH}_3$  de los catalizadores basados en  $\text{m-Al}_2\text{O}_3$  como soporte. Se observa que al realizar la incorporación de las distintas especies metálicas de Ni y Co sobre el material  $\text{m-Al}_2\text{O}_3$  se produce una disminución de la acidez total de los sistemas catalíticos, probablemente asociada a la formación de especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  que llevan consigo la disminución de los centros activos accesibles de aluminio<sup>152</sup>. Esta disminución es menos acusada en el caso del níquel, lo que se atribuye a la formación de Ni metálico, observada mediante rayos X, el cual genera una cierta acidez de Lewis asociada a posiciones coordinadas insaturadas del  $\text{Ni}^{2+}$ , tal como se ha determinado en estudios previos<sup>163</sup>. Tanto en el caso de los materiales que contienen Ni como Co, se puede apreciar la generación de un nuevo tipo de acidez de naturaleza media-fuerte, centrada a  $360\text{ }^\circ\text{C}$ , posiblemente debido a la formación de especies  $\text{AlPO}_4$ . El material Mo-P/ $\text{m-Al}_2\text{O}_3$  también muestra una reducción de la acidez con respecto al soporte de

partida pero, en este caso se aprecia un desplazamiento hacia menores temperaturas (260 °C) del pico de desorción de amoníaco. Asimismo, no se observa la formación de ningún nuevo tipo de acidez más fuerte, al contrario que en los materiales Ni-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De nuevo, estos resultados ponen de manifiesto que, al igual que en el caso del material MoP/Al-SBA-15, la presencia de otras especies distintas a los fosfuros metálicos son las responsables de una modificación diferente en las propiedades ácidas del catalizador.

### B) Actividad catalítica en la reacción HDO de fenol

Una vez determinadas las propiedades físico-químicas y estructurales de cada uno de los catalizadores mesoporosos de este apartado, se procedió a la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de hidrodeshidrogenación de fenol con objeto de seleccionar el sistema fosfuro metálico-soporte mesoporoso que maximice la conversión de fenol favoreciendo la ruta de hidrodeshidrogenación. Las condiciones de reacción empleadas fueron 220 °C, 40 bar de presión de hidrógeno y 2 h de reacción.

En la Figura 5.6 se muestran los resultados de conversión total de fenol, el grado de hidrodeshidrogenación (HDO) y el grado de hidrodeshidrogenación (HDA) obtenidos a tiempo final de reacción para cada uno de los catalizadores evaluados. Bajo las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, los catalizadores que presentaron conversiones más altas fueron Ni-P/Al-SBA-15, Ni-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co-P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con valores cercanos al 100 %, seguidos del Co-P/Al-SBA-15 que alcanzó el 83 % de conversión. El resto de catalizadores mostraron actividades claramente inferiores con conversiones por debajo del 50 %. Evaluando el efecto del tipo de soporte elegido, el carbón mesoestructurado tipo CMK-3 obtuvo los peores resultados catalíticos. Dado que los materiales basados en CMK-3 son los que mejor grado de dispersión y superficie BET presentan, su baja actividad se atribuye a la carencia de propiedades ácidas. A partir de este resultado se puede concluir que la presencia de centros ácidos en el soporte juega un papel decisivo en reacciones de hidrodeshidrogenación de fenol. En este sentido, Deepa y col.<sup>164</sup> soportaron una serie de metales nobles (Pd, Pt y Ru) sobre materiales con diferentes propiedades físico-químicas (acidez) y evaluaron su actividad catalítica en la reacción HDO de fenol, guayacol y eugenol. Estos autores confirmaron el papel importante que juega la acidez del soporte en las reacciones HDO de compuestos fenólicos, mostrando los mejores resultados aquellos catalizadores basados en materiales con mayor acidez.

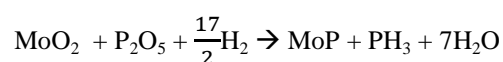
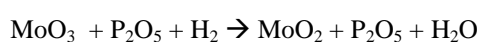
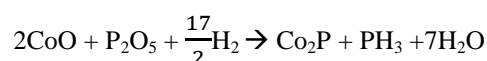
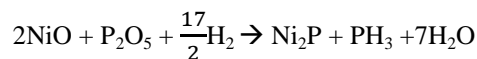


**Figura 5.6. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: conversión de fenol, grado de HDO (%) y grado de HDA (%).**

Atendiendo a la actividad de cada fase, los catalizadores basados en fosforo de molibdeno presentaron los valores de conversión más bajos, alcanzando un valor máximo del 21% empleando Al-SBA-15 como soporte, y mostrando valores casi nulos cuando se soportó sobre el carbón mesoporoso CMK-3.

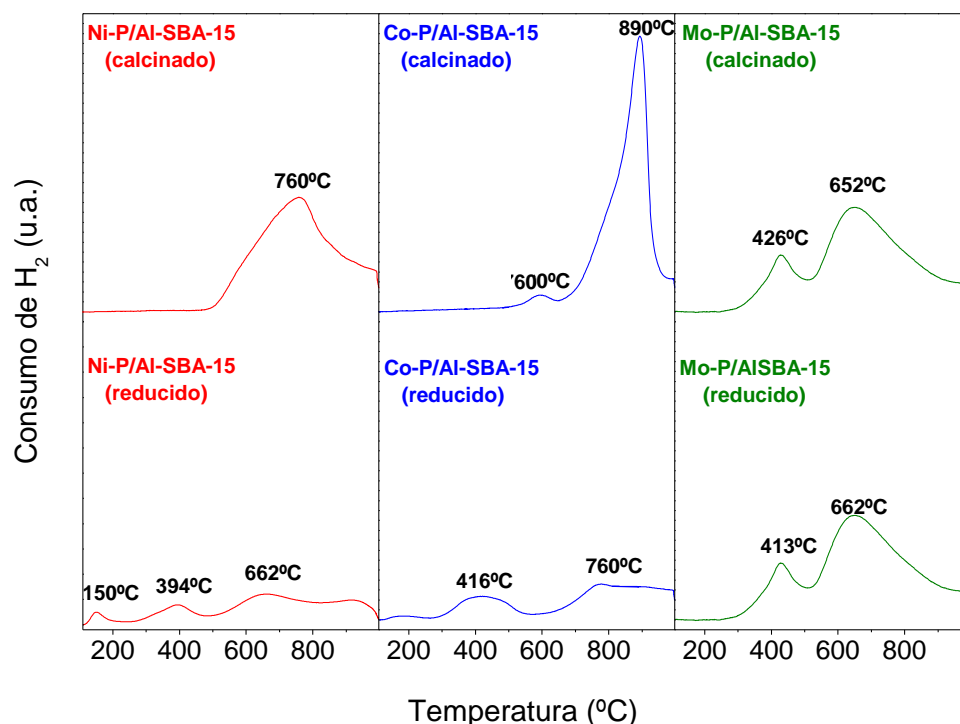
Con el fin de dilucidar los motivos por los que se obtuvieron diferentes actividades catalíticas según el tipo de fosforo metálico utilizado, se realizaron análisis de reducción térmica programada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) para los catalizadores preparados sobre Al-SBA-15 antes y después de ser reducidos. De forma general, el perfil de reducción obtenido en los materiales que contienen fosfuros metálicos presenta una fuerte dependencia tanto del ratio molar metal/fósforo utilizado en el proceso de síntesis como de la interacción existente entre los precursores del fosforo metálico con el soporte, pudiendo establecerse las siguientes conclusiones principales a partir de estudios previos<sup>84,90,150,165-168</sup>: a) al usar mayores cantidades del precursor de fósforo (ratios molares Me/P bajos) se promueve la formación de especies de fosfatos metálicos que requieren elevadas temperaturas para ser completamente reducidos; b) durante el proceso de reducción con temperatura programada (TPR), los metales parcialmente o completamente reducidos catalizan la conversión del fosfato a especies reducidas (P<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), las cuales seguidamente reaccionan con el metal dando lugar a la formación de las especies de fosfuros metálicos.

En la Figura 5.7 se muestran las curvas TPR obtenidas para los sistemas catalíticos de fosfuros metálicos soportados sobre Al-SBA-15 antes (calcinado) y después (reducidos) de ser sometidos al proceso de reducción en el horno tubular. Atendiendo a la bibliografía, los catalizadores basados en Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P presentan un proceso de reducción en un etapa<sup>86</sup> mientras que los basados en MoP exhiben dos etapas de reducción<sup>169</sup>.



El sistema catalítico calcinado Ni-P/Al-SBA-15 muestra una única señal de una amplitud considerable que se extiende desde los 500 °C hasta más de 900 °C. Esta señal se atribuye al solapamiento de las reducciones simultáneas de las especies NiO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>90</sup>. En el perfil de reducción del material Co-P/Al-SBA-15 calcinado, se observa un único pico a temperaturas más altas (890 °C), lo cual indica una mayor interacción entre las especies precursoras del Co<sub>2</sub>P y el soporte. No obstante, este pico presenta un hombro en torno a 800 °C, lo que denota solapamiento con reacciones de reducción que ocurren a temperaturas más bajas. Dado que el consumo de hidrógeno ocurre en un intervalo de temperaturas mucho más estrecho que en el caso del Ni<sub>2</sub>P, se puede inferir una mayor homogeneidad en el tamaño de las partículas de Co<sub>2</sub>P. Este hecho se puede relacionar con el menor tamaño de nanopartículas y con la mejor dispersión mostrada por el Co<sub>2</sub>P sobre el soporte Al-SBA-15, tal y como ha sido observado anteriormente mediante los análisis de DRX y las imágenes TEM. Por último, cabe destacar que ambos fosfuros metálicos, Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P, mostraron valores similares de consumo de hidrógeno (4,45 y 4,69 mmol de H<sub>2</sub>\*g<sup>-1</sup>, respectivamente) debido a que ambas fases activas presentan idéntica estequiometría y a que la cantidad de éstas sobre el soporte es prácticamente la misma. Estos valores de consumo de H<sub>2</sub> son ligeramente superiores a los teóricos necesarios para llevar a cabo la reducción completa de las fases Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P (4,1 y 4,2 mmol de H<sub>2</sub>\*g<sup>-1</sup>, respectivamente), lo que puede ser debido a que parte del hidrógeno se emplea en la reducción del exceso de fósforo para dar lugar a fosfina (PH<sub>3</sub>).

Por otro lado, la muestra Mo-P/Al-SBA-15 calcinada presenta un perfil de consumo de H<sub>2</sub> con dos picos claramente definidos, corroborando que la reducción de los precursores del MoP ocurre en dos etapas: la primera a temperaturas en torno a 426 °C, asociada con la reducción de las especies MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub>, mientras que la segunda, centrada a mayores temperaturas (652 °C), se atribuye a la reducción simultánea o consecutiva de las especies MoO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (precursor del fósforo) para dar lugar a la formación de la fase MoP<sup>169</sup>.



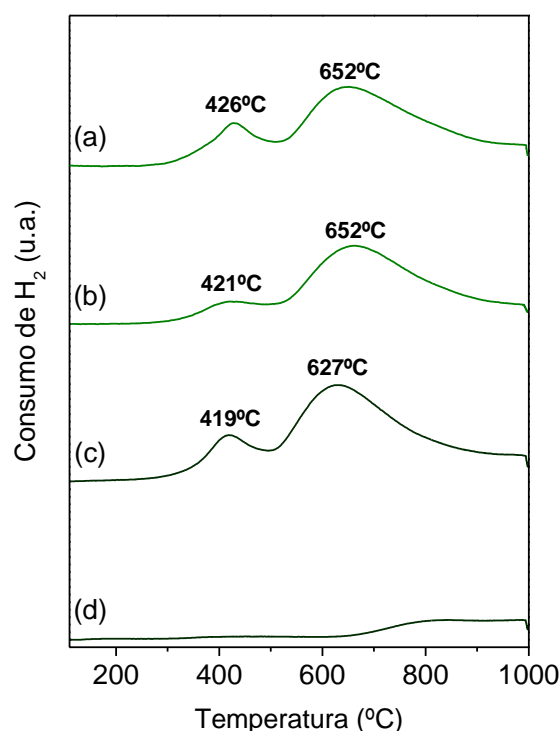
**Figura 5.7. Fosforos metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: perfiles de TPR-H<sub>2</sub>.**

Una vez llevada a cabo la reducción y pasivación de estos materiales en una mufla tubular, fueron analizados de nuevo mediante TPR de H<sub>2</sub>. Los perfiles de consumo de H<sub>2</sub> para los fosforos de Ni y Co soportados sobre Al-SBA-15 exhibieron señales que desvelan la coexistencia de diferentes especies potencialmente reducibles. Así, el material Ni-P/Al-SBA-15 reducido presenta tres picos a lo largo de un amplio rango de temperaturas: el primero aparece a 150 °C y se asocia con la interacción química entre el H<sub>2</sub> y el Ni<sub>2</sub>P; el siguiente pico (localizado a 394 °C) se atribuye a la reducción de la capa de óxido de níquel, formada durante el proceso de pasivación con aire, que se encuentra envolviendo las partículas de Ni<sub>2</sub>P. Por último, se observa una señal ancha a altas temperaturas con un máximo de consumo de H<sub>2</sub>, a 662 °C, la cual se asocia a procesos de reducción de las especies de fosfato de níquel y a la de los enlaces P-O. El perfil de consumo de hidrógeno del catalizador Co-P/Al-SBA-15 reducido puede ser interpretado de manera similar al material anterior. Dicho perfil de reducción presenta dos picos de consumo de hidrógeno, centrados a 416 y

760 °C, el primero asociado a la capa de óxido de cobalto y el segundo indicativo de la presencia de precursores de cobalto y fósforo que no han sido completamente reducidos. Sin embargo, en ambos catalizadores, la baja intensidad de las señales, en comparación con las de las muestras calcinadas permite concluir que el grado de reducción y desarrollo de los fosfuros metálicos fue muy elevado.

El resultado más destacado fue el obtenido en el análisis de TPR-H<sub>2</sub> del sistema catalítico Mo-P/Al-SBA-15 reducido. En este caso, se observa que los perfiles de consumo de hidrógeno obtenidos en los ensayos correspondientes al material antes y después de ser reducido fueron similares. Atendiendo a la temperatura máxima de los picos de reducción en el perfil de TPR-H<sub>2</sub> del material Mo-P/Al-SBA-15, y dado que en el tratamiento de reducción se alcanzó una temperatura de 650 °C, la cual se mantuvo durante tres horas, cabe deducir que se logró la formación de la fase MoP, pero es altamente inestable con una gran tendencia para formar los correspondientes óxidos al entrar en contacto con una atmósfera oxidante, aire. Este hecho está en concordancia con la dificultad para detectar dicha fase activa mediante los ensayos de DRX y de las imágenes TEM.

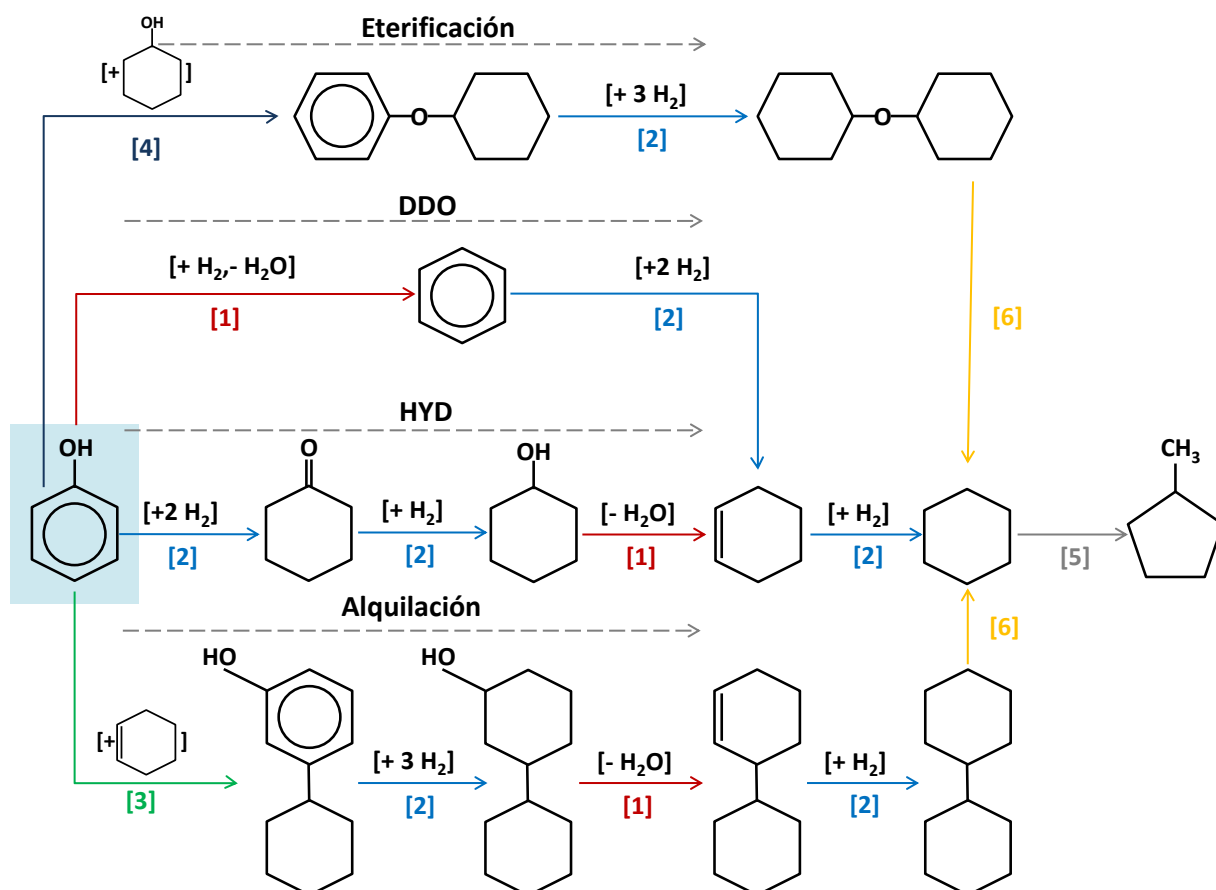
Para corroborar esta idea, se realizaron ensayos de TPR-H<sub>2</sub> con una reducción previa “in situ” del material Mo-P/Al-SBA-15 calcinado. Los resultados obtenidos se reflejan en la Figura 5.8. Los perfiles de consumo de H<sub>2</sub> (a) y (b) de la Figura 5.8 se corresponden con los del material MoP/Al-SBA15 calcinado y reducido, mientras que el (c) fue medido después de un proceso de pretratamiento “in situ” con H<sub>2</sub> a 220 °C para emular las condiciones de hidrogenación del fenol. En este caso no se observó diferencia alguna con los ensayos de TPR previos. Por el contrario, cuando la muestra calcinada fue sometida a un pretratamiento “in situ” de reducción a 650 °C (Fig. 5.8.d), que es la temperatura a la que se lleva cabo el programa de reducción de los fosfatos a fosfuros, no se detectó consumo de hidrógeno en todo el intervalo de temperaturas ensayado. Este hecho confirma que la temperatura alcanzada en el programa de reducción estándar es suficiente para generar el fosfuro de molibdeno pero dicha fase es altamente inestable en presencia del aire, siendo rápidamente re-oxidada, lo que explica a su vez la baja actividad catalítica observada en todos los materiales que contienen MoP.



**Figura 5.8. Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> correspondientes al Mo-P/Al-SBA-15, (a) calcinado, (b) reducido, (c) reducido y activado "in situ" a 220 °C y (d) calcinado y reducido "in situ" a 650 °C.**

De acuerdo con investigaciones previas se ha demostrado que la hidroxigenación del fenol puede producirse a través de dos caminos de reacción principales y paralelos<sup>170-172</sup>. Uno de ellos es la hidrogenólisis directa del enlace C-O (DDO), dando lugar a la formación de benceno como intermedio de reacción. La otra vía de reacción es la hidrogenación directa del anillo aromático (HYD) produciendo ciclohexanol como compuesto intermedio, obteniéndose ciclohexano mediante la posterior eliminación del grupo OH, en forma de agua. No obstante, con los sistemas catalíticos mesoporosos elegidos y las condiciones de reacción seleccionadas, se ha detectado también la formación de una serie de compuestos adicionales constituidos por dos anillos de 6 átomos de carbono, los cuales son generados a través de reacciones de condensación. En consecuencia, en la Figura 5.9 se muestran los caminos de reacción propuestos para la reacción HDO de fenol bajo las condiciones experimentales utilizadas.





**Figura 5.9. Mecanismos de reacción en el proceso de HDO de fenol: (1) hidrogenólisis/deshidratación, (2) hidrogenación, (3) alquilación, (4) eterificación, (5) isomerización, (6) desalquilación y deseterificación.**

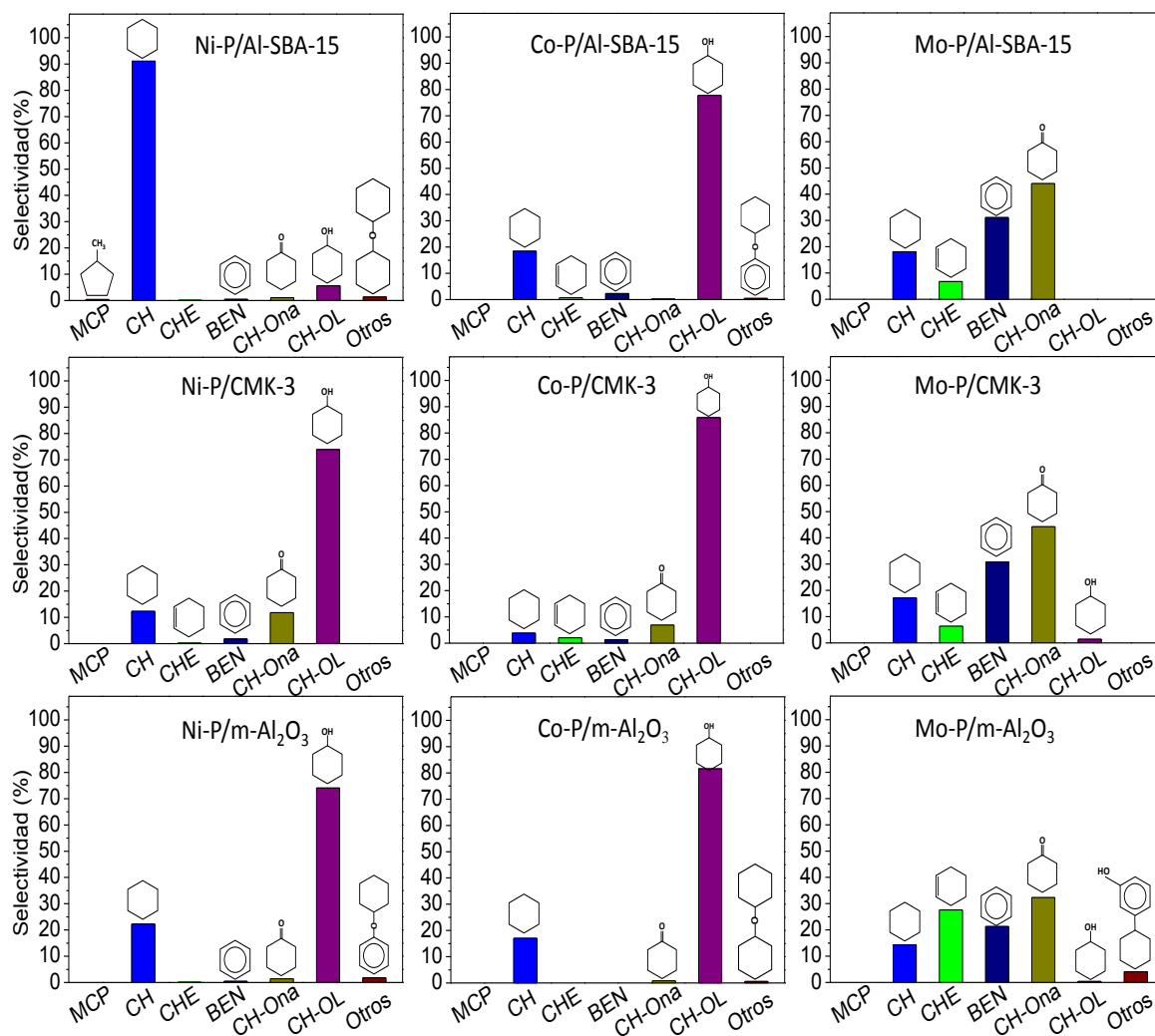
En la Figura 5.10 se presenta la distribución de productos, en términos de selectividad, obtenidas para cada uno de los catalizadores utilizados. Se observan importantes diferencias, lo que pone de manifiesto la fuerte influencia tanto de la naturaleza del soporte como del tipo de fosforo metálico incorporado en la reacción HDO de fenol.

En la distribución de productos de los catalizadores basados en MoP el producto mayoritario fue ciclohexanona, independientemente del soporte utilizado, con valores de selectividad comprendidos entre un 35 y un 45 %. Este compuesto se obtiene por hidrogenación directa del anillo aromático (ruta HYD). Por otro lado, también se observan cantidades significativas de benceno, ciclohexeno y ciclohexano, cuyas proporciones dependen del soporte empleado. La presencia de benceno indica que la reacción de hidrodeshidrogenación, utilizando catalizadores basados en MoP, también puede ocurrir mediante un proceso de hidrogenólisis directa del enlace C-O (DDO).

En el caso de los materiales Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P soportados sobre el carbón mesoporoso CMK-3, el principal producto de reacción obtenido fue el ciclohexanol, con selectividades del 74 y del 86 %, respectivamente.

respectivamente, además de cantidades mucho más bajas de ciclohexanona (12 % y 7 %) y ciclohexano (13% y 4 %). Estos resultados sugieren que la vía principal de reacción en el proceso de HDO de fenol, utilizando dichos sistemas catalíticos, fue la hidrogenación directa del anillo aromático (HYD), mediante la siguiente ruta: fenol  $\rightarrow$  ciclohexanona  $\rightarrow$  ciclohexanol. La presencia de bajas cantidades de benceno (1,8 % y 1,3 %) pone de manifiesto que la conversión de fenol también se puede producir a través de la hidrogenólisis directa del enlace C-O, pero en una proporción mucho más pequeña. Por lo tanto, las bajas selectividades hacia la formación de benceno y ciclohexano, usando estos sistemas catalíticos, puede deberse a la falta de centros ácidos de fortaleza media en el soporte de partida, principalmente Brønsted, que, como numerosos autores han postulado previamente, son los responsables de llevar a cabo la ruptura del enlace C-O<sup>85,164</sup>.

Al igual que en los sistemas catalíticos basados en CMK-3, cuando se utilizaron el Ni y el Co soportados sobre m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el principal producto de reacción obtenido fue ciclohexanol, con selectividades del 74 % y 82 %, respectivamente, seguido, en este caso, por el ciclohexano (22 % y 17 %). Sin embargo, se observan tres diferencias respecto a dichos catalizadores: (a) la conversión obtenida fue más elevada, cercana al 100 %, (b) la cantidad de benceno producido fue prácticamente despreciable o incluso nula y (c) se detectaron pequeñas cantidades de moléculas más grandes, formadas por dos anillos de 6 átomos de carbono, generadas mediante reacciones de condensación. Tanto la ausencia de benceno, indicativo de que no se produjo la desoxigenación directa del fenol, como la conversión casi completa de fenol, se pueden atribuir a la formación de Ni y Co metálicos en lugar de sus correspondientes fosfuros, tal y como indicaron los análisis DRX, que aportan al material una mayor acidez tipo Lewis, como se ha comentado anteriormente, aumentando su capacidad hidrogenante. Además, la fuerte interacción entre el Ni y el Co con la alúmina, que promueve la formación de óxidos mixtos como son las espinelas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o de CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, produce una disminución en los centros ácidos de fortaleza media y fuerte de la alúmina de partida, de acuerdo con los análisis de TPD-NH<sub>3</sub>, afectando negativamente a su capacidad de desoxigenación<sup>170</sup>.



**Figura 5.10. Fosforos metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: selectividades de productos de reacción (%) (MCP-Metilciclopentano, CH-Ciclohexano, CHE-Ciclohexeno, BEN-Benceno, CH-Ona-Ciclohexanona y CH-OL-Ciclohexanol).**

Cuando se utilizaron los fosforos de Ni y Co soportados sobre Al-SBA-15 como catalizadores las conversiones de fenol fueron 100 % y 83 % respectivamente, obteniéndose distintas distribuciones de productos en función del fosforo metálico empleado. Al utilizar el material Co-P/Al-SBA-15, al igual que los catalizadores basados en m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CMK-3, el producto mayoritario fue ciclohexanol con una selectividad del 78 %, seguido del ciclohexano con un valor del 19 %, mostrando, por consiguiente, una baja capacidad de HDO. Por otro lado, en el caso del Ni-P/Al-SBA-15 el producto principal fue ciclohexano con un 91 % de selectividad. La elevada formación de ciclohexano, que como se puede observar en la Figura 5.9, procede de la hidrogenación completa del fenol, se atribuye a la mayor acidez total que presenta el sistema Ni-P/Al-SBA-15 en comparación con el catalizador Co-P/Al-SBA-15, así como a su mayor concentración de centros ácidos de naturaleza media-fuerte. Este resultado indica que el sistema Ni-P/Al-SBA-15 es un catalizador efectivo para la reacción HDO de fenol. Adicionalmente, debido a la naturaleza ácida de fortaleza

media del soporte, se obtuvieron pequeñas cantidades de moléculas formadas a través de reacciones de condensación en ambos catalizadores.

Atendiendo a la conversión de fenol, el grado HDO y la distribución de productos, los catalizadores basados en fosfuros de Ni y Co sobre Al-SBA-15 son los que mostraron los mejores resultados catalíticos. Por ello, empleando estos materiales se realizaron una serie de reacciones adicionales a tiempos más cortos con el fin de conocer la evolución de la conversión y la selectividad con el tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 5.11. En ambos casos, a tiempo cero se observa cierta conversión de fenol, puesto que se está considerando tiempo cero una vez que se ha alcanzado la temperatura de reacción (220 °C) lo que incluye el periodo de calentamiento, que sería de 40 min aproximadamente. El sistema Ni-P/Al-SBA-15 exhibió durante los primeros 60 min de reacción, conversiones de fenol por debajo del 80 %, siendo el producto mayoritario ciclohexanol seguido del ciclohexano. Esto indica que a conversiones bajas la velocidad de conversión de fenol a ciclohexanol es mayor que la de conversión de ciclohexanol a ciclohexano, lo que se traduce en una mayor capacidad hidrogenante que desoxigenante. Por el contrario, al incrementarse el tiempo de reacción, la selectividad hacía ciclohexanol disminuye en favor de la formación de ciclohexano, el cual se convierte en producto principal a partir de tiempos superiores a 75 min. Estos resultados confirman que la reacción HDO de fenol utilizando Ni-P/Al-SBA-15 como catalizador ocurre, preferencialmente, a través de la ruta de hidrogenación directa del anillo aromático (HYD) junto con una mínima contribución de la ruta de desoxigenación directa (DDO), tal y como indica la presencia de pequeñas cantidades de benceno a tiempos intermedios.

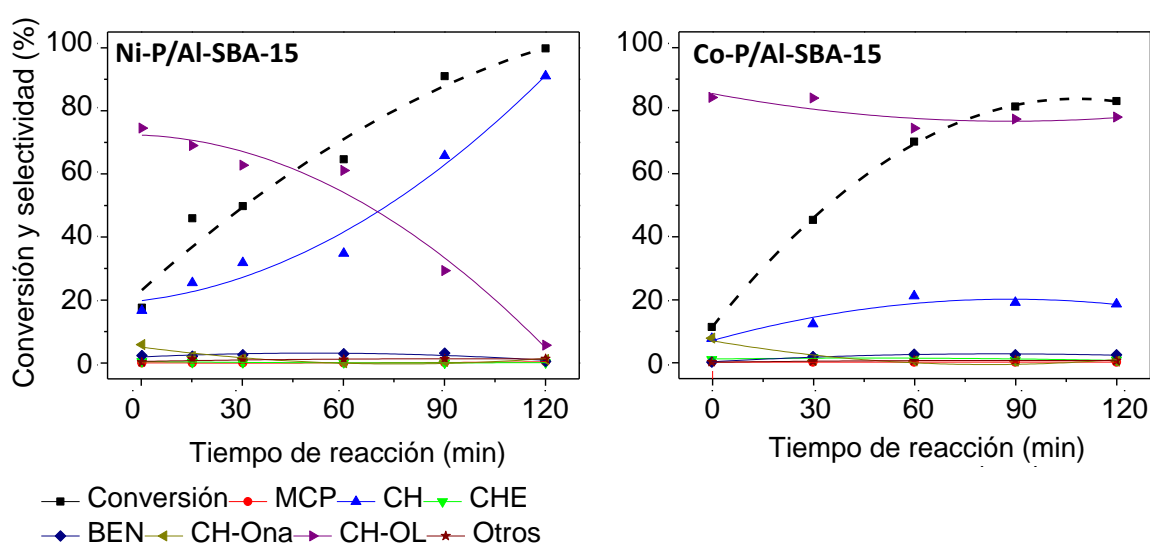
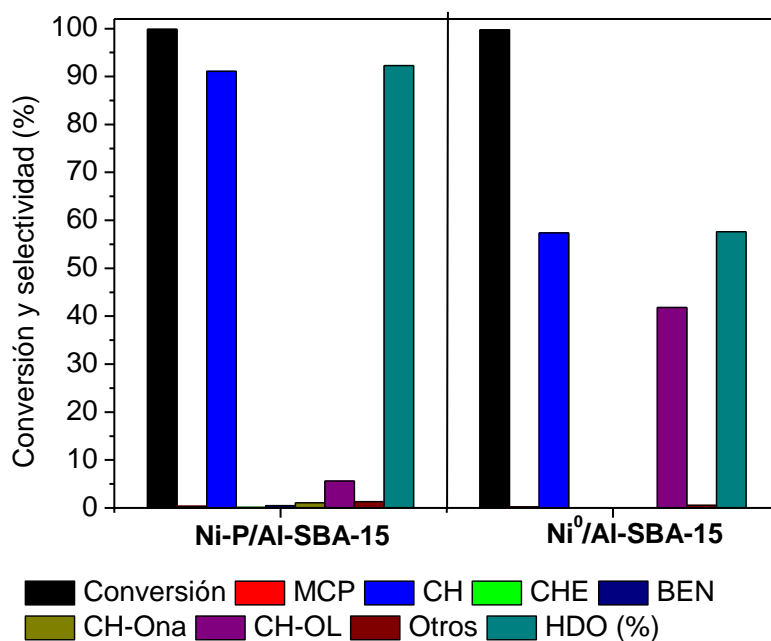


Figura 5.11. Evolución con el tiempo de la conversión de fenol y selectividades (%) sobre Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P soportados en Al-SBA-15.

Utilizando el catalizador Co-P/Al-SBA-15, en general, la reacción de HDO de fenol se produce de manera más lenta, siendo el ciclohexanol el producto mayoritario en todo el intervalo de tiempo estudiado, señal de una mayor capacidad hidrogenante que desoxigenante. Además, a partir de los primeros 60 min de reacción se aprecia una tendencia asintótica en la conversión de fenol hacia valores de conversión del 80 %, lo que puede indicar una progresiva desactivación del catalizador.

Con el fin de comprobar el efecto en la reacción de HDO de la posible presencia de ciertas cantidades de especies de óxidos metálicos y metales, debido al proceso de pasivación y/o a la incompleta reducción del fosforo metálico, se realizaron dos reacciones adicionales empleando NiO/Al-SBA-15 y Ni<sup>0</sup>/Al-SBA-15 como catalizadores. En ambos casos se utilizó la misma concentración de níquel sobre el soporte que la empleada en el material Ni-P/Al-SBA-15. En el caso del NiO/Al-SBA-15 la conversión de fenol fue nula, confirmando que en las reacciones de HDO, los óxidos metálicos presentan una actividad despreciable. Por el contrario, cuando se empleó el Ni<sup>0</sup>/Al-SBA-15 como catalizador se obtuvo una conversión de fenol cercana al 100 %, como se puede observar en la Figura 5.12, similar a la observada para el Ni-P/Al-SBA-15. Asimismo, aunque el ciclohexano fue también en este caso el producto mayoritario, la selectividad hacia este compuesto fue significativamente más baja que la obtenida en el caso del fosforo, disminuyendo desde el 91 hasta el 57 %. Además, se detectaron cantidades importantes de ciclohexanol (42 %), siendo éste el segundo producto principal. Estos resultados ponen de manifiesto que la presencia de níquel metálico también promueve la completa hidrogenación del anillo aromático, al igual que el Ni<sub>2</sub>P, pero con una menor eficiencia de HDO.



**Figura 5.12. Conversión, selectividad (%) y grado HDO (%) usando Ni-P/Al-SBA-15 y Ni<sup>0</sup>/Al-SBA-15 en la reacción HDO de fenol.**

Teniendo en cuenta todos los resultados descritos, se puede afirmar que el sistema catalítico Ni-P/Al-SBA-15 es el único capaz de ofrecer una elevada eficiencia de HDO exhibiendo una conversión casi completa de fenol, junto con una selectividad hacia ciclohexano cercana al 90 %. Este hecho se atribuye a un efecto sinérgico entre la alta deficiencia de electrones, generada por la presencia de especies Ni<sup>α+</sup> ( $0 < \alpha < 1$ ) debido a la transferencia de electrones desde el Ni hacia el P y los diferentes centros ácidos presentes en el sistema catalítico. Como resultado de este efecto, las especies de Ni muestran una elevada capacidad de adsorción y activación de la molécula de hidrógeno, favoreciendo tanto el proceso de HDO como la saturación del anillo aromático<sup>90,173</sup>. Por otro lado, es altamente factible que las características ácidas del sistema derivadas tanto del soporte Al-SBA-15 como del fosforo de níquel, produzcan una mejora de la capacidad de interacción con la molécula de fenol, promoviendo su adsorción y favoreciendo sus subsecuentes transformaciones a través de la hidrogenación del anillo aromático y las reacciones de desoxigenación. En la Figura 5.13 se muestra, a modo de resumen, un esquema simplificado de los procesos que tienen lugar en la reacción HDO de fenol utilizando el sistema catalítico Ni-P/Al-SBA-15.

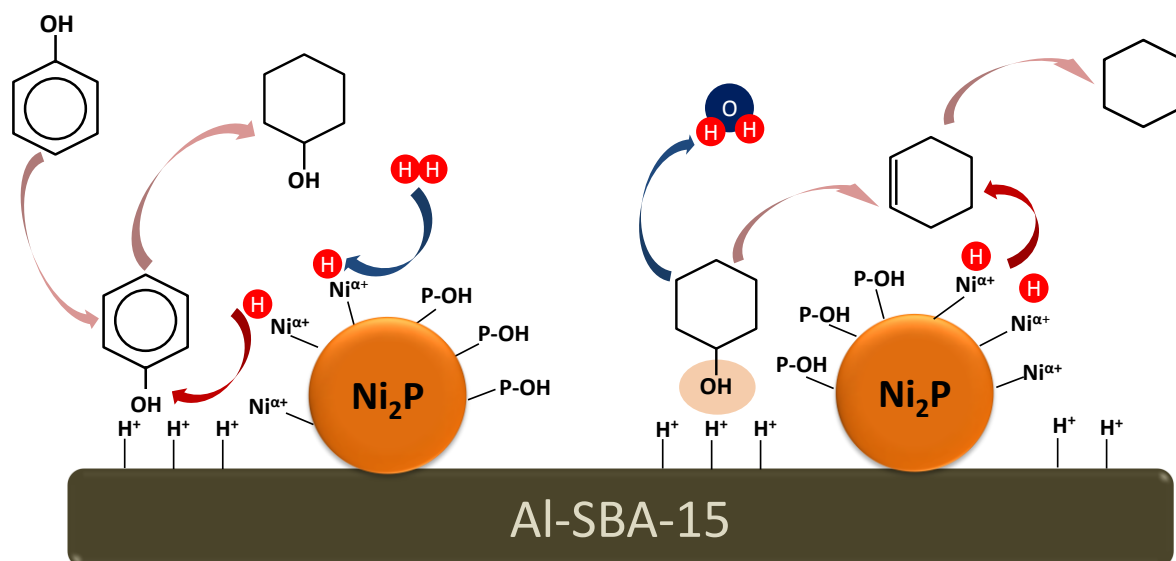
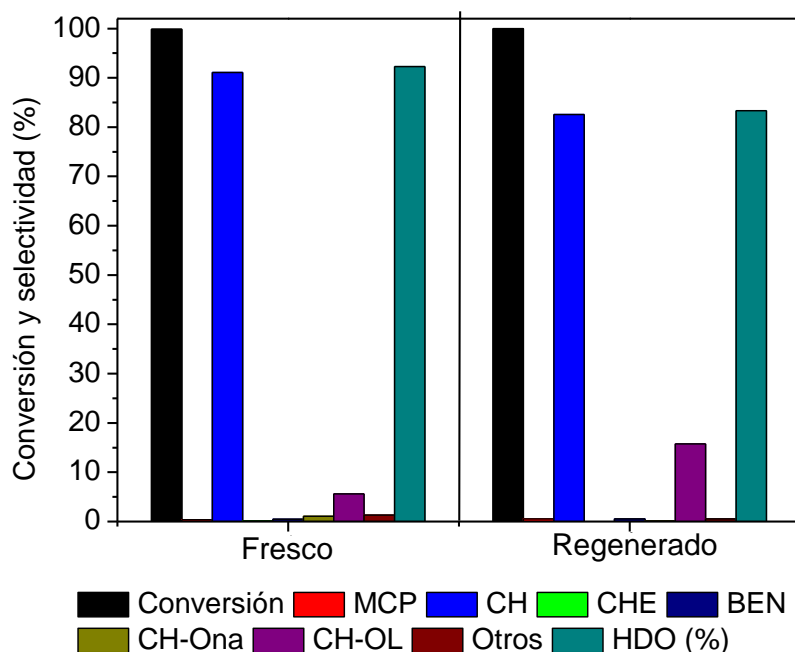


Figura 5.13. Esquema simplificado de la reacción HDO de fenol sobre el material Ni-P/Al-SBA-15.

Por último, dado que el material Ni-P/Al-SBA-15 fue el que mejor comportamiento catalítico mostró en la reacción HDO de fenol, se decidió evaluar su comportamiento cuando es sometido a regeneración y reutilización. Para ello, el catalizador usado se volvió a calcinar a 500 °C y a reducir a 650 °C con el fin de reactivarlo. Los resultados catalíticos tanto del material fresco como del regenerado se recogen en la Figura 5.14. El catalizador Ni-P/Al-SBA-15 regenerado mostró una conversión de fenol cercana al 100 %, al igual que el fresco, pero se observa una cierta disminución de la selectividad hacia la formación de ciclohexano, del 91 al 83 %, lo que se traduce en un aumento en la selectividad a ciclohexanol. Este hecho puede atribuirse a un fenómeno de lixiviación, en el cual parte de la fase Ni<sub>2</sub>P puede haber sido arrastrada de la superficie del soporte. Para confirmar dicha hipótesis se llevó a cabo un análisis ICP-OES del catalizador usado, mediante el cual se obtuvo un contenido en peso de Ni del 8,79 % p/p. y de fósforo del 3,58 % p/p., ambos valores inferiores a los del material fresco (Tabla 5.1), lo que corrobora dicha teoría. Por otro lado, cabe la posibilidad de que se haya producido un proceso de sinterización en el catalizador Ni-P/Al-SBA-15 al someterlo a una etapa adicional de calcinación (500 °C) y reducción (650 °), lo que puede haber provocado una disminución en el número de centros activos accesibles del material debido tanto a una posible aglomeración de partículas de Ni<sub>2</sub>P como a una pérdida de superficie específica.



**Figura 5.14. Conversión, selectividad (%) y grado HDO (%) para el catalizador Ni-P/Al-SBA-15 fresco y usado.**

### C) Conclusiones

En este apartado se ha estudiado la incorporación de diferentes fosfuros metálicos ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Co}_2\text{P}$  y MoP) sobre tres materiales con diferentes propiedades estructurales y físico-químicas, un aluminosilicato mesoestructurado tipo Al-SBA-15, una alúmina mesoporosa ( $\text{m-Al}_2\text{O}_3$ ) y un carbón mesoporoso ordenado tipo CMK-3. Atendiendo a los resultados obtenidos de caracterización y actividad catalítica, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ La dispersión de la fase activa sobre los distintos soportes aumenta en el siguiente orden: Al-SBA-15 <  $\text{m-Al}_2\text{O}_3$  < CMK-3, indicando que se encuentra fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte, en especial la acidez y por la presencia de una estructura ordenada con elevada superficie específica.
- ✓ La fase MoP es altamente inestable y se re-oxida rápidamente al entrar en contacto con el aire, lo que a su vez deriva en un mal comportamiento catalítico. Por lo tanto se ha descartado su uso en los estudios posteriores.
- ✓ El uso de  $\text{m-Al}_2\text{O}_3$  como soporte inhibe la formación de los correspondientes fosfuros metálicos, dando lugar a la formación de Ni y Co metálicos, obteniendo elevadas conversiones de fenol pero con una baja eficiencia HDO.



- ✓ El material Ni-P/Al-SBA-15 muestra la mejor actividad catalítica (mayor conversión de fenol y grado de HDO), lo que se atribuye a un efecto sinérgico entre la alta deficiencia de electrones, generada por la presencia de especies Ni<sup>α+</sup> (0 < α < 1), y los diferentes centros ácidos presentes en el sistema catalítico. En consecuencia, dicho catalizador ha sido seleccionado para estudiar su comportamiento catalítico en la reacción HDO de guayacol en el capítulo 5.1.3 de la presente memoria.

### 5.1.2. Comparación de catalizadores zeolíticos de porosidad jerarquizada impregnados con fosfuros metálicos en la reacción HDO de fenol

En este segundo apartado se presentan los resultados tanto de caracterización físico-química y estructural como de la actividad catalítica obtenidos para los catalizadores basados en fosfuros metálicos (Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P) soportados sobre dos zeolitas de porosidad jerarquizada con distinta estructura cristalina, h-Beta y h-ZSM-5. Como se ha puesto de manifiesto en el apartado anterior, la fase activa MoP mostró una pobre actividad catalítica en la reacción de HDO de fenol, independientemente del material utilizado como soporte. Por este motivo fue descartada para la preparación de esta nueva batería de catalizadores.

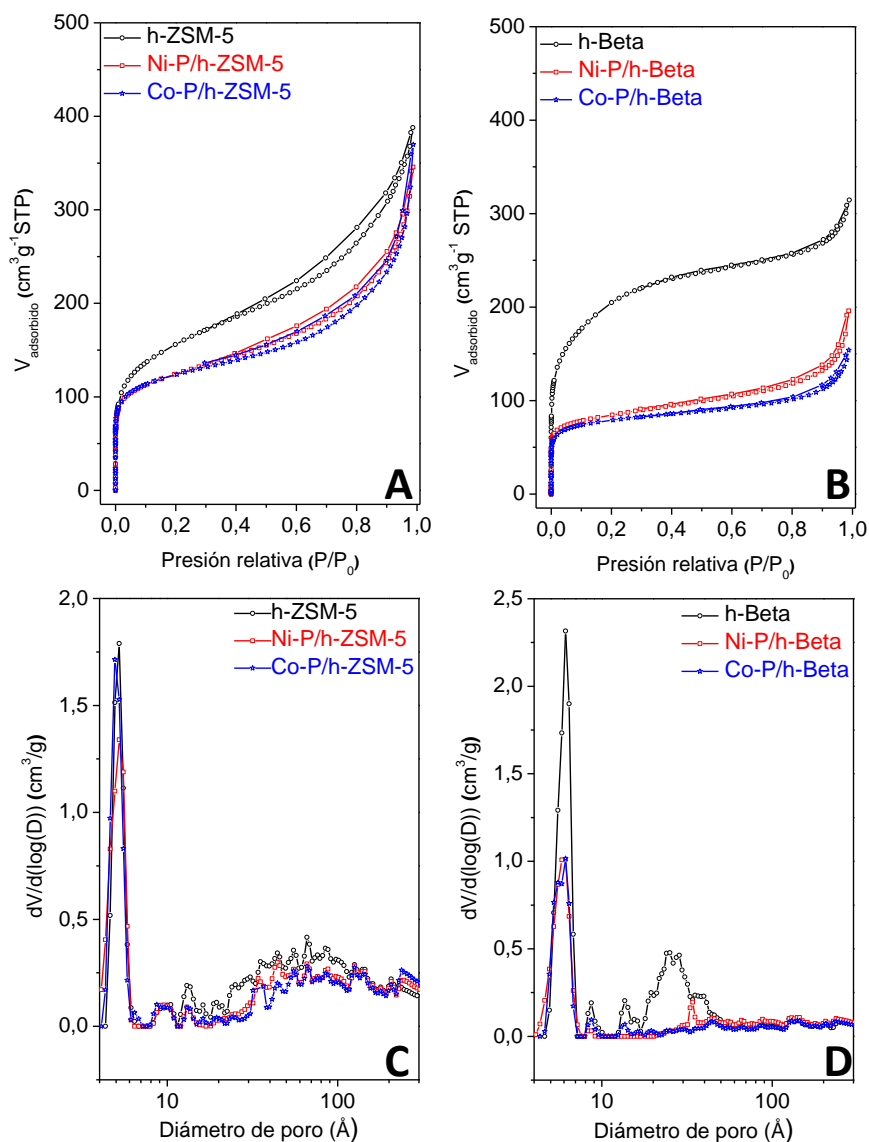
Las zeolitas de porosidad jerarquizada se caracterizan por presentar un sistema poroso bimodal constituido por los microporos típicos de la estructura zeolítica junto a una porosidad adicional, en el rango de los macro/mesoporos. Así pues, estos materiales combinan propiedades asociadas a la naturaleza cristalina de las zeolitas, como son una elevada estabilidad térmica y elevada acidez, junto con la mayor transferencia de materia características de los sólidos mesoporosos. Además, la presencia de la estructura porosa jerarquizada proporciona potenciales ventajas en su empleo como soportes de fases activas, ya que las nanopartículas de fósforo pueden depositarse sobre la porosidad adicional, favoreciendo su dispersión y facilitando el acceso a dichos centros activos de las moléculas más voluminosas, que debido a su tamaño no pueden acceder a los microporos. La actividad catalítica de estos catalizadores bifuncionales ha sido evaluada en la reacción de hidrogenación de fenol a 220 °C y 40 bar de presión de hidrógeno.

### A) Caracterización de los catalizadores

Los sistemas catalíticos basados en fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada han sido analizados mediante distintas técnicas de caracterización (descritas en el apartado Materiales y Métodos de la presente memoria) con objeto de evaluar sus propiedades físico-químicas y estructurales. Tras los resultados de caracterización, se mostrarán y discutirán los correspondientes a su actividad catalítica en la reacción HDO de fenol. Es importante recordar que para el proceso de caracterización se ha utilizado el catalizador activado, es decir, una vez aplicado el correspondiente tratamiento de reducción y pasivación.

En la Figura 5.15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de argón, medidas a 87 K, tanto de los materiales de partida como de los soportados, además de las correspondientes distribuciones de tamaño de poro obtenidas aplicando el método NL-DFT. Se ha utilizado argón como adsorbato porque esta molécula permite la obtención de isotermas de alta resolución para materiales microporosos debido a su baja interacción con las paredes de los poros<sup>143</sup>. Como se puede observar en las Figura 5.15.A y B, las isotermas correspondientes a los materiales zeolíticos de partida exhiben una forma intermedia entre el tipo I y tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la I.U.P.A.C., debido a la presencia simultánea tanto de micro como de mesoporos. De este modo, el punto de inflexión que se observa en la rama de adsorción a bajas presiones relativas,  $P/P_0 < 0,1$ , se asocia a la existencia de microporos, mientras que la adsorción progresiva de Ar producida en la zona comprendida entre  $0,1 < P/P_0 < 0,9$  se puede relacionar con la presencia de mesoporos con una distribución de tamaño heterogénea. Es importante destacar que, en el caso del soporte h-ZSM-5, se observa una notable adsorción de Ar a presiones relativas por encima de 0,9, indicando también la presencia de porosidad interparticular.

En la distribuciones de tamaño de poro de ambos materiales zeolíticos, recogidas en la Figura 5.15.C y D, se puede observar el pico correspondiente al tamaño de poro característico de las estructuras zeolíticas MFI y BEA (5,5 Å y 7 Å respectivamente), junto con otros en el rango de los mesoporos (20-300 Å). En el caso de la zeolita h-Beta esta zona secundaria de porosidad adicional es más homogénea y se encuentra localizada en un rango de tamaños más estrecho (17-55 Å) que en la h-ZSM-5, que posee una distribución de tamaño de poro medio más heterogénea comprendida entre 20-200 Å.



**Figura 5.15. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: isothermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A y B) y distribuciones de tamaño de poro empleando el método NL-DFT (C y D).**

Tras la incorporación de los correspondientes fosfuros metálicos, se aprecia una importante disminución de la capacidad de adsorción de Ar en ambos soportes (Fig. 5.15.A y B), más elevada que la reducción que cabría esperar si sólo se considera una mezcla física entre la fase activa y el soporte. En el caso de la zeolita h-Beta, no sólo la reducción de la capacidad de adsorción de Ar es mucho más pronunciada que en el caso del material h-ZSM-5, sino que se observa claramente en la distribución de tamaño de poro (Fig. 5.15.D) una pérdida casi completa de la mesoporosidad adicional. Por el contrario, al soportar los distintos fosfuros metálicos sobre la zeolita h-ZSM-5 se conserva su porosidad adicional, aunque con una menor capacidad de adsorción, lo que demuestra su estabilidad frente a los tratamientos de impregnación de fase activa y reducción. Adicionalmente, la disminución de capacidad de adsorción no afecta al diámetro de

poro característico de cada estructura zeolítica, el cual se mantiene inalterable una vez realizada la impregnación de la fase activa.

Asimismo, en la Tabla 5.3 se recogen las propiedades texturales tanto de los materiales zeolíticos de partida como de los fosfuros metálicos soportados. La disminución de la capacidad de adsorción comentada anteriormente a partir de las isotermas de adsorción-desorción de Ar de los catalizadores soportados, se encuentra relacionada con un descenso drástico de las propiedades texturales, principalmente con una pérdida tanto de la superficie específica como del volumen de poro asociado a la superficie mesoporosa y externa. Como se ha observado anteriormente, este efecto es mucho más severo en el caso de la zeolita h-Beta con valores alrededor del 85 % más bajos que los de partida. Esta disminución de los parámetros texturales puede estar motivada por la incorporación de partículas de fósforo de Ni o Co, tanto sobre la superficie mesoporosa como la microporosa produciendo un bloqueo parcial de la porosidad. Sin embargo, la drástica pérdida de superficie mesoporosa de los materiales basados en h-Beta indica que puede existir otra razón adicional que contribuya a este fenómeno.

**Tabla 5.3. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: propiedades texturales.**

Catalizador	$S_{BET}^a$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{MESO+EXT}^b$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{MICRO}^b$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{MICRO}^b$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{MESO+EXT}^b$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	Diámetro de poro <sup>b</sup> (Å)	Tamaño partículas <sup>c</sup> (nm)
h-ZSM-5	490	243	247	0,147	0,321	5,22	-
Ni-P/h-ZSM-5	390	132	259	0,154	0,246	5,22	26,5
Co-P/h-ZSM-5	393	124	269	0,160	0,253	5,22	11,3
h-Beta	644	320	324	0,196	0,219	6,12	-
Ni-P/h-Beta	266	64	202	0,122	0,080	6,12	28,6
Co-P/h-Beta	249	50	199	0,120	0,050	6,12	24,0

<sup>a</sup> Superficie específica calculada por el método BET.

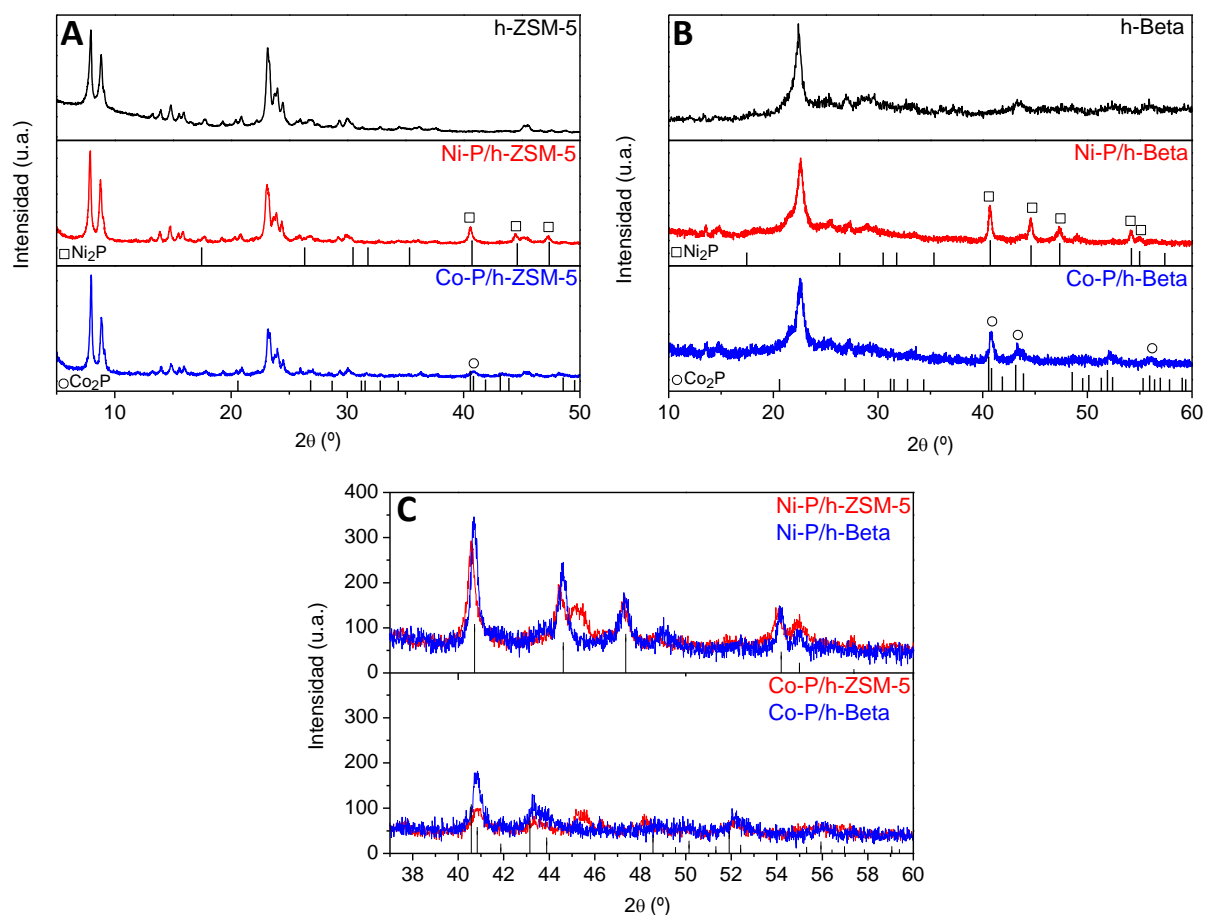
<sup>b</sup> Valores calculados aplicando el método NL-DFT.

<sup>c</sup> Tamaño medio de partícula del fosforo metálico calculado aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción más intenso.

En la Figura 5.16 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes tanto a los soportes zeolíticos calcinados como a los catalizadores impregnados con fósforo de Ni y de Co después de los procesos de calcinación, reducción y pasivación. En dicha figura se puede observar que todos los materiales, tanto los de partida como los soportados, muestran los picos representativos y característicos de las estructuras del material de partida correspondiente: MFI para materiales basados en h-ZSM-5 y BEA para materiales basados en zeolita Beta. Asimismo, los catalizadores basados en h-ZSM-5 exhiben una elevada cristalinidad debido a la presencia de una línea base plana, picos relativamente estrechos y con una elevada

intensidad. Por otro lado, tanto el soporte h-Beta como los correspondientes materiales impregnados muestran unos picos de difracción de una mayor anchura y menor intensidad, lo que pone de manifiesto la presencia de una estructura cristalina con cierto grado de desorden.

No se aprecian diferencias significativas en la intensidad relativa de los picos característicos de estas estructuras una vez realizada la impregnación de los distintos fosfuros metálicos, indicando que el tratamiento de impregnación y reducción llevado a cabo durante el proceso de síntesis no afecta de manera importante a la cristalinidad de ambas zeolitas. No obstante, en el caso del material h-Beta, el pico más intenso asociado a la estructura BEA se encuentra desplazado hacia valores de  $2\theta$  mayores (desde 22,38 hacia 22,59 °) en los difractogramas correspondientes a los materiales soportados con ambos fosfuros. Este fenómeno se atribuye a un probable cambio en la cantidad del Al presente en la red zeolítica. En este sentido, el grupo de Corma<sup>174</sup>, encontró una relación entre la posición del pico de difracción de rayos X más intenso asociado a la estructura BEA con la cantidad de átomos de aluminio que se encontraban sustituyendo isomórficamente al átomo de sílice en posiciones tetraédricas ( $Al(OSi)_4$ ) dentro de la estructura de la zeolita. Según este estudio, el desplazamiento a valores de  $2\theta$  mayores del pico más intenso asociado a dicha estructura es indicativo de una disminución del contenido de átomos de aluminio en la red cristalina. Por lo tanto, en este caso el desplazamiento a mayores ángulos  $2\theta$  observado, indica que algunos de los átomos de aluminio pertenecientes a la estructura de la zeolita pueden haber sido expulsados de la misma durante el tratamiento de reducción utilizado para la formación de fosfuros metálicos.



**Figura 5.16. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: análisis de DRX a alto ángulo.**

En los difractogramas de los materiales soportados (Fig. 5.16.A y B) se pueden observar también los picos de difracción correspondientes a las especies  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Co}_2\text{P}$ . En la Figura 5.16.C se muestra una imagen ampliada del difractograma en la zona donde se registran estas señales. En ella se pueden observar más nítidamente los picos localizados en las posiciones  $2\theta$  (°) = 40,7, 44,6, y 47,4 (código PDF: 03-065-1989) que corroboran la formación de la fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ , mientras que las señales centradas en las posiciones  $2\theta$  (°) = 40,8, 43,4, y 51,2 (código PDF: 00-032-0306) confirman la formación de la especie  $\text{Co}_2\text{P}$ . Asimismo, no se detectaron otras reflexiones que indicaran la presencia de otros tipos de fosfuros metálicos. Es interesante destacar que las señales correspondientes a los fosfuros metálicos sobre el soporte h-ZSM-5 son menos nítidas que las obtenidas en el caso de la zeolita h-Beta. Este hecho se puede atribuir, probablemente, a la elevada intensidad que presentan los picos asociados a la estructura MFI en comparación con las señales de la estructura BEA, lo que provoca una disminución en la sensibilidad del detector a la hora de registrar las señales de difracción correspondientes a las fases  $\text{Me}_2\text{P}$  depositadas sobre el material h-ZSM-5. Por otro lado, en ambos soportes las señales de difracción correspondientes a la presencia de  $\text{Co}_2\text{P}$  muestran una

menor definición e intensidad en comparación con las de Ni<sub>2</sub>P, lo que puede atribuirse a un menor grado de cristalización de las partículas de Co<sub>2</sub>P.

Los contenidos en Ni, Co y P así como los ratios molares Me/P y Si/Al de cada material, determinados mediante análisis ICP-OES, se recogen en la Tabla 5.4. La relación molar Si/Al del soporte h-Beta es menor que la del h-ZSM-5 lo que indica la existencia de una mayor cantidad de Al introducido en su estructura y con ello, a priori, una mayor acidez. En los materiales soportados, la carga metálica se encuentra cercana al valor nominal (10 % p/p). Cabe destacar que el ratio molar Me/P en los catalizadores soportados sobre h-ZSM-5 presenta valores más altos (1,34 y 1,22) que en los sistemas soportados sobre h-Beta (1,01 y 1,04). Dado que el ratio molar Me/P usado durante el proceso de impregnación fue uno, para favorecer la formación de las fases de fosfuros ricas en metal (Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P)<sup>149</sup>, los resultados obtenidos indican que parte del exceso de fósforo añadido sobre el soporte h-ZSM-5 fue eliminado durante el proceso de reducción, en forma de PH<sub>3</sub> gaseoso<sup>84,175</sup>. Sin embargo, en el caso de los fosfuros metálicos soportados sobre h-Beta el ratio molar Me/P cercano a uno indica que una cantidad mayor de fósforo permaneció en la superficie del soporte sin formar parte de las especies Me<sub>2</sub>P.

**Tabla 5.4. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: composición química obtenida mediante ICP-OES.**

Catalizador	Ratio molar Si/Al	Níquel (%p/p)	Cobalto (%p/p)	Fósforo (%p/p)	Ratio molar Me/P
h-ZSM-5	41	-	-	-	-
Ni-P/h-ZSM-5	41	9,9	-	3,9	1,34
Co-P/h-ZSM-5	41	-	10,9	4,7	1,22
h-Beta	22	-	-	-	-
Ni-P/h-Beta	22	9,2	-	4,8	1,01
Co-P/h-Beta	22	-	9,8	5,0	1,04

Con el fin de intentar encontrar los motivos que expliquen la pérdida de mesoporosidad así como la mayor presencia de exceso de fósforo en los materiales soportados sobre h-Beta, en comparación con los basados en h-ZSM-5, se realizó el análisis de las muestras mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) de los núcleos de <sup>27</sup>Al y <sup>31</sup>P. Con esta técnica es posible conocer el estado de coordinación y la homogeneidad de las especies de Al y P presentes en cada material. En la Figura 5.17 se muestran los espectros RMN del núcleo <sup>31</sup>P, medidos a diferentes ventanas espectrales, correspondientes a los catalizadores de Ni<sub>2</sub>P soportados sobre ambos materiales zeolíticos. Las señales asociadas a los diferentes estados de coordinación del P se encuentran resaltadas mediante el uso de flechas. Los picos isotrópicos

centrados a 4078 y 1485 ppm (Fig. 5.17.A y C) corresponden a dos posiciones diferentes del átomo de P dentro de la red cristalográfica del  $\text{Ni}_2\text{P}^{176}$ , confirmando la correcta formación de esta fase sobre ambos soportes, como se observó anteriormente en los análisis de DRX. En el caso de la muestra Ni-P/h-Beta se aprecia la existencia de un pico isotrópico adicional a 2264 ppm (Fig. 5.17.B), el cual se atribuye a la formación de fosfuros con un bajo contenido en fósforo, como puede ser la fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5^{176}$ . El hecho de que esta fase no haya sido detectada anteriormente mediante difracción de rayos X se puede atribuir a una baja concentración de ésta en el soporte o que los tamaños de partícula son demasiado pequeños para ser detectados a través de dicha técnica. Asimismo, este último material presenta también un pico isotrópico de baja intensidad localizado a -24 ppm (Fig. 5.17.D) que se relaciona con la existencia de especies de polifosfatos, concretamente formando cadenas de unidades  $\text{PO}_3$ , entre las cuales podría situarse el ion aluminio<sup>177,178</sup>. La formación de fosfatos no unidos a átomos de níquel puede atribuirse al exceso de fósforo, una vez realizado el tratamiento de reducción, en los fosfuros soportados sobre la zeolita h-Beta. Por el contrario, el pico localizado a -24 ppm no se observa en el espectro RMN del fósforo de níquel soportado sobre la zeolita h-ZSM-5, indicando la ausencia de este tipo de especies de fósforo.

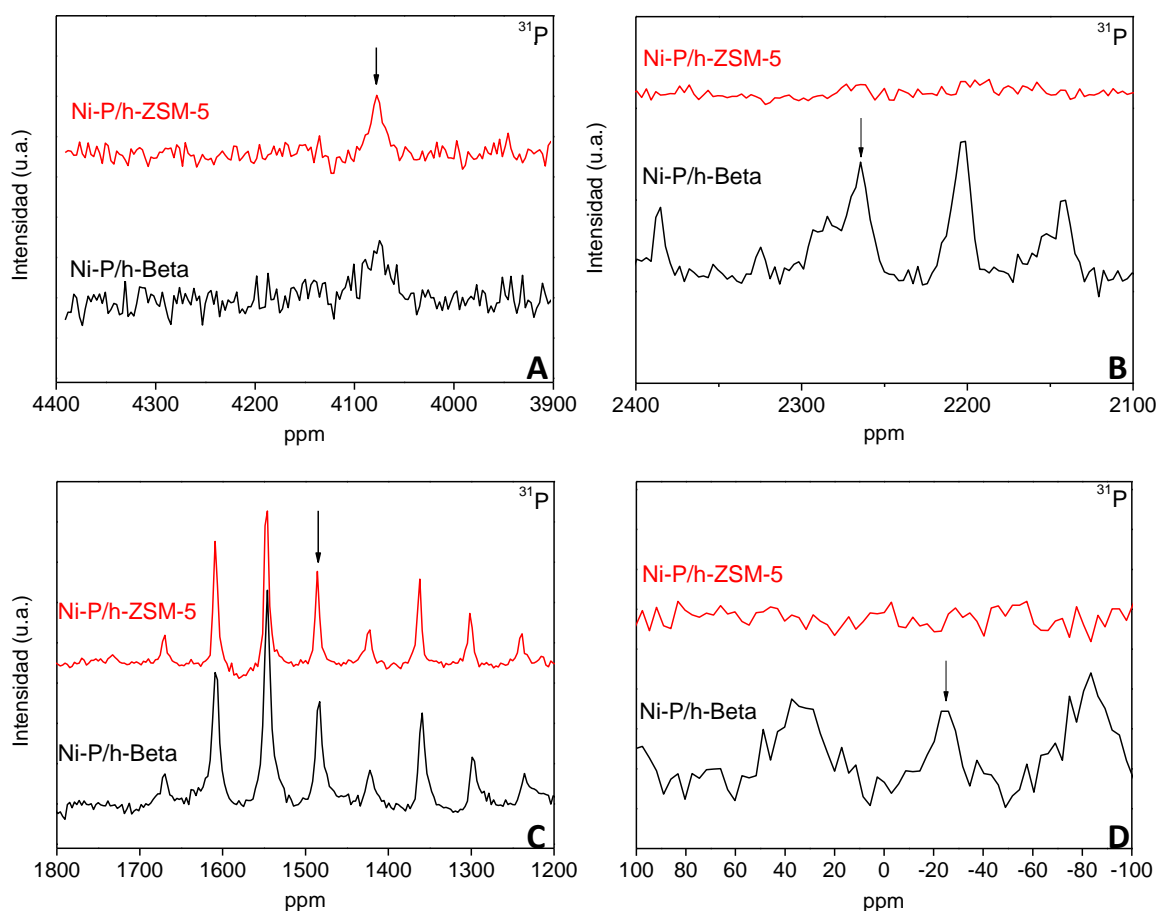
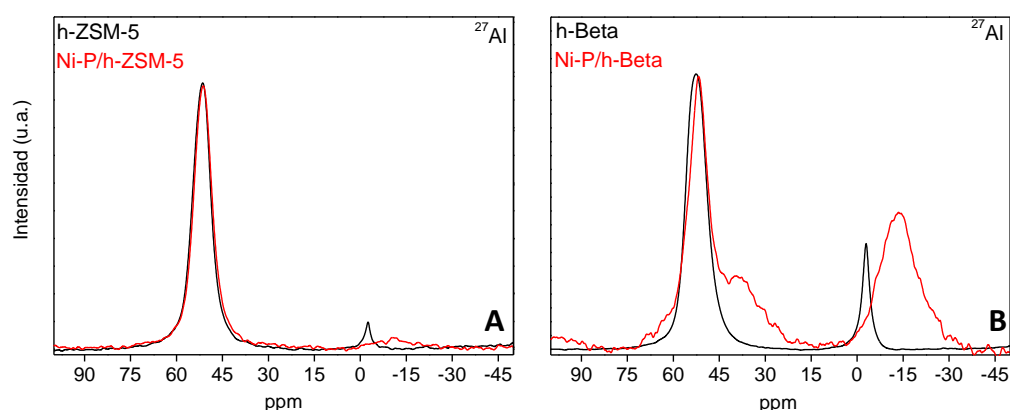


Figura 5.17. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los materiales reducidos Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-Beta.



Los espectros RMN de  $^{27}\text{Al}$  de ambas zeolitas, antes y después de depositar fosforo de níquel, se representan en la Figura 5.18. En los correspondientes a los soportes se observa una señal intensa centrada a valores de desplazamiento de 51 ppm, que se relaciona con átomos de aluminio coordinados tetraédricamente dentro de la estructura silíceo de las zeolitas. Asimismo, ambos materiales presentan una segunda señal aproximadamente a -3 ppm asociada a la presencia de aluminio extrarred con coordinación octaédrica. La relación entre las áreas de las señales correspondientes al aluminio octaédrico y tetraédrico es menor en el caso de la zeolita h-Beta, denotando una mayor proporción de aluminio extrarred en este material<sup>176,178,179</sup>. Tras la impregnación con  $\text{Ni}_2\text{P}$ , el espectro RMN de  $^{27}\text{Al}$  correspondiente al catalizador Ni-P/h-ZSM-5 conserva la señal correspondiente al Al tetraédrico idéntica al soporte original. Sin embargo, la señal asociada al Al octaédrico se hace más ancha y se desplaza hacia valores inferiores de desplazamiento químico. Este efecto es mucho más significativo en el caso de la zeolita h-Beta, donde claramente se puede observar que la señal atribuida al Al octaédrico se desplaza hasta valores de desplazamiento químico más bajos (desde -3 ppm hasta -15 ppm), además de producirse un aumento en la relación entre las áreas de las señales correspondientes al aluminio octaédrico y tetraédrico. Este efecto ha sido previamente descrito en bibliografía en la formación de polifosfatos en zeolitas modificadas con fósforo, en las que el átomo de Al se encuentra unido a átomos de fósforo con coordinación octaédrica<sup>178</sup>. En este mismo material, el pico más intenso asociado al Al tetraédrico sufre un pequeño desplazamiento hacia ppm más bajos, el cual se puede atribuir a una distorsión en el entorno del Al tetraédrico. Asimismo, se puede observar la presencia de un hombro a 38 ppm que se corresponde con la existencia de Al en entornos tetraédricos distorsionados o Al penta-coordinado.

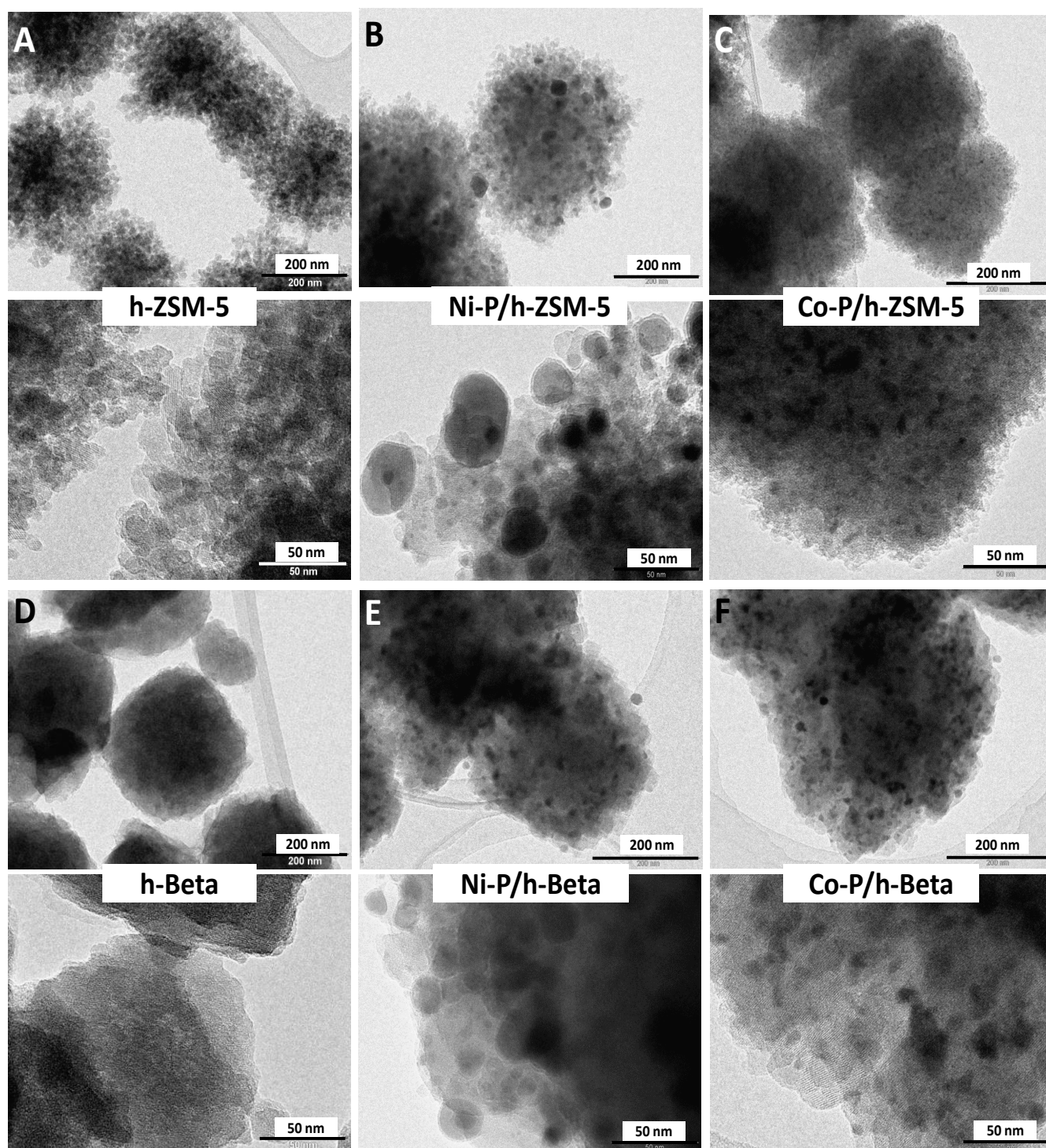


**Figura 5.18. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales reducidos Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-Beta y los correspondientes materiales zeolíticos de partida.**

Teniendo en cuenta los resultados observados mediante los análisis de DRX, ICP-OES y RMN, se puede concluir que la estructura cristalina del material zeolítico utilizado como soporte influye en el comportamiento de los precursores del fosforo metálico durante el proceso de reducción. Así pues, en el caso de la zeolita h-Beta se produce una fuerte interacción entre los átomos de aluminio situados tanto en posiciones tetraédricas como octaédricas con el fósforo adicionado durante la impregnación, dando lugar a la formación de una serie de especies de aluminofosfatos. Esta interacción puede influir levemente en la estequiometría final del fosforo metálico obtenido, pero sobre todo afecta a la estructura porosa del material, produciendo en el caso de la zeolita Beta un colapso del sistema poroso adicional, tal y como se observó en los análisis de adsorción-desorción de Ar. La mayor interacción entre las especies de Al y P en la zeolita h-Beta, que tiene como consecuencia una mayor formación de aluminofosfatos, se puede asociar a su elevado contenido en Al ( $\text{Si/Al}_{\text{MOLAR}} = 22$ ), a la significativa proporción de especies Al octaédricas y a la elevada presencia de defectos cristalinos en la estructura BEA.

En la Figura 5.19 se muestran las imágenes TEM tanto de los dos materiales zeolíticos utilizados como soporte como de los cuatro materiales soportados, una vez llevado a cabo el proceso de reducción y pasivación. Asimismo, a partir de las imágenes TEM, se ha obtenido la distribución de tamaños de partículas de cada fase activa, que se muestran en los histogramas de la Figura 5.20.

En las micrografías TEM del soporte h-ZSM-5 se observa la presencia de partículas cristalinas aglomeradas con un tamaño variable entre 200 y 500 nm. Los espacios existentes entre estos aglomerados dan lugar a la formación de la porosidad secundaria característica de este material. Dichos aglomerados están formados a su vez por pequeñas unidades cristalinas de tamaños en torno a 5-10 nm. En la imagen obtenida a mayores aumentos (50 nm) se aprecian los planos cristalinos de estas nanopartículas, lo que pone de manifiesto su naturaleza cristalina. Por otro lado, en las micrografías TEM de la zeolita h-Beta se observa un tamaño de agregados cristalinos entre 100 y 250 nm. A diferencia de las zeolitas ZSM-5 de porosidad jerarquizada, resulta complicado advertir la presencia de pequeñas nanounidades zeolíticas. Como se ha comprobado anteriormente mediante el análisis de adsorción-desorción de Ar, la porosidad secundaria formada durante el proceso de cristalización de los núcleos zeolíticos silanizados presenta un rango inferior de tamaño de poro medio respecto a la obtenida en la zeolita h-ZSM-5. Por lo tanto, este sistema micro-mesoporoso adicional no es fácilmente observable mediante las micrografías TEM, apreciándose únicamente ligeras diferencias de tonalidad como consecuencia de las distintas densidades cristalinas.

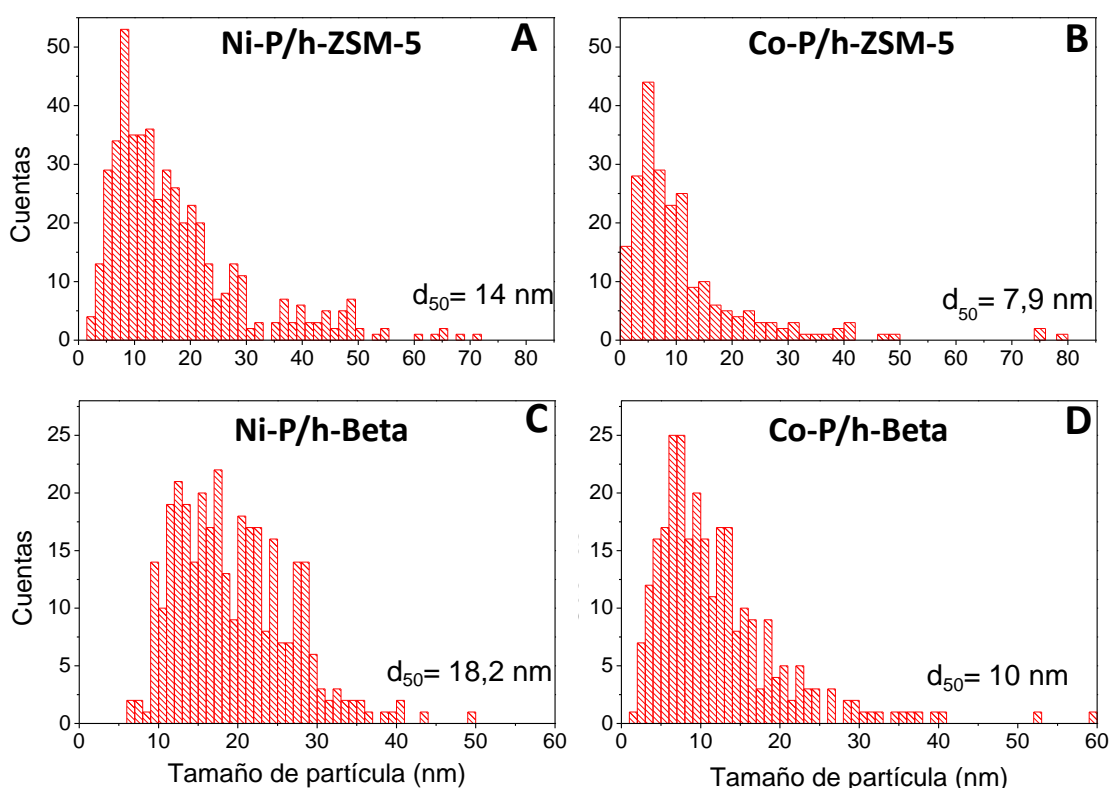


**Figura 5.19. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: imágenes TEM.**

En todas las micrografías de los materiales soportados se observa claramente la presencia de partículas tanto de fosforo de níquel como de cobalto depositadas sobre las zeolitas de porosidad jerarquizada. Las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  exhiben una mayor tendencia a la formación de agregados que las de  $\text{Co}_2\text{P}$ , lo que deriva en un mayor tamaño de partícula, siendo este efecto más pronunciado cuando se soportan

sobre h-ZSM-5. Por otro lado, el material Co-P/h-ZSM-5 es el que presenta un mayor grado de dispersión de partículas de fase activa y, consecuentemente, un menor tamaño de éstas.

De forma análoga a las imágenes TEM, al comparar las distribuciones de tamaños de partículas obtenidas para los fosfuros de níquel y cobalto soportados (Fig. 5.20) se confirma que las partículas de Ni<sub>2</sub>P muestran un mayor tamaño medio que las de Co<sub>2</sub>P en ambos soportes. De igual manera, se advierte que el material Ni-P/h-ZSM-5 presenta una distribución más heterogénea con tamaños variables entre 5 y 50 nm. Por el contrario, el Co-P/h-ZSM-5 es el catalizador que exhibe una mayor homogeneidad con un valor medio de tamaño de fosfuro metálico de 7,9 nm.

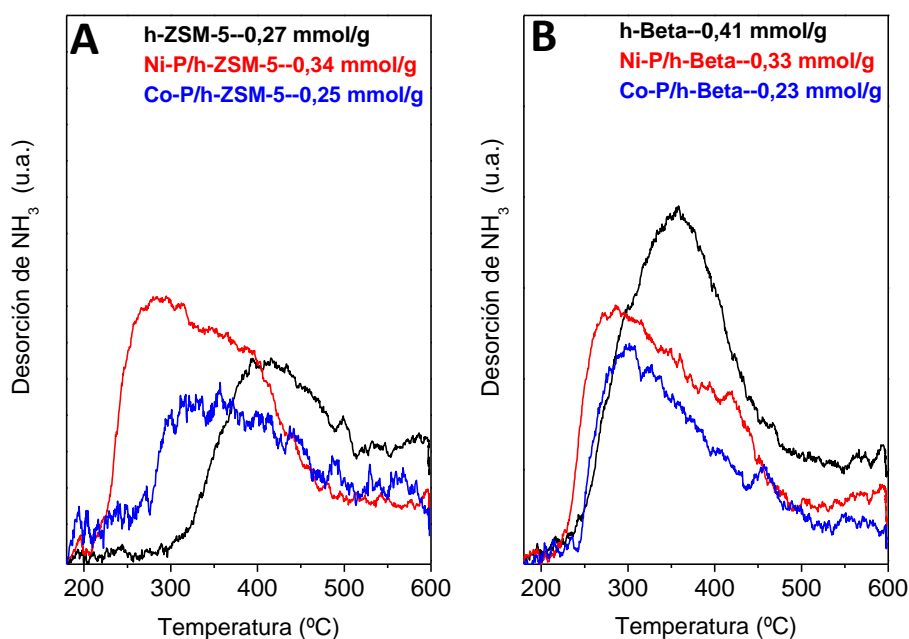


**Figura 5.20. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: distribución de tamaño de partícula.**

Comparando las distribuciones de tamaño de poro de cada uno de los materiales, obtenidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de Ar, con las correspondientes imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula de fase activa, se puede concluir que las partículas de Ni<sub>2</sub>P sobre el soporte h-ZSM-5 se encuentran depositadas mayoritariamente sobre la superficie mesoporosa y externa. Por el contrario, el menor tamaño medio y su elevado grado de dispersión son indicativos de que la mayoría de las partículas de Co<sub>2</sub>P están localizadas tanto en los microporos como en los mesoporos del mismo soporte.

Por último, dado que el sistema mesoporoso secundario de las zeolitas h-Beta soportadas prácticamente desaparece una vez llevado a cabo el proceso de reducción, se puede afirmar que la mayoría de las partículas de  $\text{Co}_2\text{P}$  están alojadas tanto dentro de los microporos como en los mesoporos/superficie externa, mientras que una mayor proporción de partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  se encuentran depositadas sobre la superficie mesoporosa y externa.

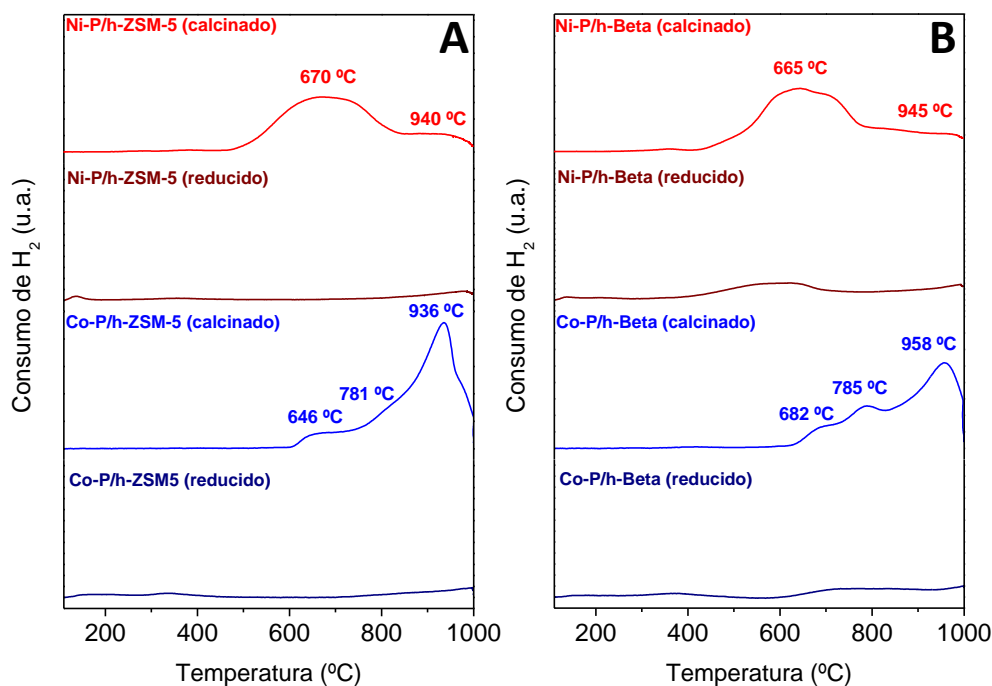
La cantidad y fortaleza de los centros ácidos presentes en los materiales zeolíticos se determinó mediante desorción térmica programada (TPD) de  $\text{NH}_3$  (Fig. 5.21). En las curvas de TPD de los soportes zeolíticos se puede observar un único pico de desorción que aparece a temperaturas de 407 y 350 °C, para la zeolita h-ZSM-5 y para la h-Beta, respectivamente. Este hecho sugiere que los centros ácidos presentes en la zeolita h-ZSM-5 poseen una mayor fortaleza que en el caso de la h-Beta. No obstante, la cantidad de amoníaco desorbido es mayor en la zeolita h-Beta indicando una mayor acidez total, lo que puede ser debido al menor ratio Si/Al que presenta este material (Tabla 5.4). Una vez impregnados ambos soportes con los fosfuros de Ni y Co, se aprecian importantes cambios en los perfiles TPD. En primer lugar, en ambos casos se produce una disminución de los centros ácidos de naturaleza fuerte pertenecientes a las zeolitas de partida, debido probablemente a la interacción de las partículas metálicas de Ni y Co con el soporte zeolítico durante el proceso de impregnación y secado, recubriéndolos parcialmente. Esta disminución de la acidez con respecto de las zeolitas de partida pone de manifiesto la facilidad que presentan las especies de fosfuro Ni y Co para interactuar con los centros ácidos<sup>180</sup>.



**Figura 5.21. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: perfiles de TPD-NH<sub>3</sub>.**

Por otra parte, en todos los materiales soportados se advierte la aparición de un nuevo pico de desorción de amoníaco a temperaturas más bajas (centrado entre 280-300 °C) denotando la formación de un nuevo tipo de centros ácidos de naturaleza más débil que la de los soportes originales. Este efecto es mucho más pronunciado cuando se impregna con Ni<sub>2</sub>P, llegando, en el caso del material Ni-P/h-ZSM-5, a superar el valor de acidez total del soporte. Este incremento de centros ácidos de fortaleza débil-media asociado a la formación del fosforo metálico se puede atribuir tanto a acidez tipo Lewis generada por los centros metálicos, Me<sup>n+</sup>, como a la acidez tipo Brønsted relacionada con la presencia de grupos P-OH<sup>165</sup>. En el caso de los fosfuros metálicos soportados sobre la zeolita h-Beta, este nuevo tipo de acidez puede estar relacionada también con las especies de aluminofosfatos generadas.

Por último, con el fin de estudiar la reducibilidad de los fosfuros de Ni y Co soportados sobre las zeolitas h-ZSM-5 y h-Beta, se realizaron análisis de reducción térmica programada (TPR) de H<sub>2</sub>. En la Figura 5.22 se muestran los perfiles de reducción de los materiales zeolíticos con fosfuros metálicos soportados antes (material calcinado) y después de ser sometidos al proceso de reducción y pasivación. En las curvas TPR de H<sub>2</sub> de los fosfuros de níquel soportados sin reducir (calcinaados) se observa una señal de consumo de H<sub>2</sub> a temperaturas comprendidas entre 500-800 °C que se asigna a la reducción simultánea de los precursores de níquel y de fósforo<sup>90,166</sup>. Asimismo, en ambos perfiles, se advierte una pequeña señal de consumo de H<sub>2</sub> a valores de temperaturas cercanas a 945 °C, la cual se puede relacionar con la reducción de las especies de Ni o de Ni<sub>2</sub>P con una mayor interacción con el soporte, o a nanopartículas localizadas en los microporos que son menos accesibles a las moléculas de H<sub>2</sub>, ralentizando su reducción<sup>167,175</sup>. No se distingue ninguna señal por debajo de los 500 °C, indicando la ausencia de especies de NiO con una interacción más débil con el soporte.



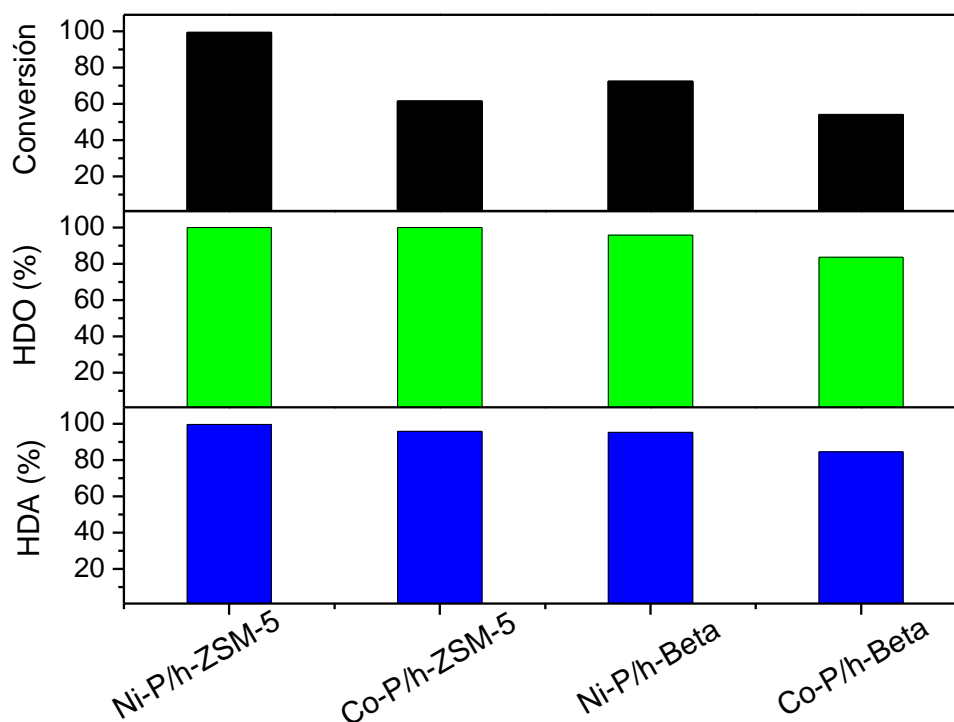
**Figura 5.22. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: perfiles de TPR-H<sub>2</sub>.**

En los perfiles correspondientes a los materiales impregnados con Co<sub>2</sub>P se observa una señal intensa de consumo de H<sub>2</sub> a temperaturas alrededor de 935-960 °C. Asimismo, a temperaturas inferiores, la señal presenta dos hombros de menor intensidad localizados entre 640-680 °C y 780 °C, aproximadamente. Estas señales se atribuyen a la reducción de diferentes especies de óxidos de cobalto con distintos estados de oxidación<sup>181</sup>. La reducción principal en los materiales impregnados con Co<sub>2</sub>P se registra a temperaturas superiores que en los materiales con Ni<sub>2</sub>P. Este hecho pone de manifiesto la mayor interacción existente entre ambos soportes y las nanopartículas de Co<sub>2</sub>P, las cuales presentan un menor tamaño de partícula que las de Ni<sub>2</sub>P, tal como se ha comentado anteriormente a través de las imágenes TEM y las distribuciones de tamaño de partícula.

Además, cabe señalar que una vez realizado el tratamiento de reducción a 650 °C, los perfiles TPR-H<sub>2</sub> de los materiales Ni-P/h-ZSM-5, Co-P/h-ZSM-5 y Co-P/h-Beta no presentan señales significativas de consumo de hidrógeno y, por lo tanto, se puede asumir que las condiciones a las que se ha llevado a cabo dicho tratamiento son suficientes para alcanzar un elevado porcentaje de reducción de las partículas de fase activa. Por otro lado, la curva de TPR-H<sub>2</sub> del material Ni-P/h-Beta reducido muestra un ligero consumo de hidrógeno entre 350 y 750 °C, lo que sugiere la existencia de una cierta cantidad de especies oxidadas de Ni, aunque en baja proporción.

## B) Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDO de fenol

Una vez determinadas las características físico-químicas y estructurales de los distintos sistemas catalíticos basados en soportes zeolíticos, se procedió a evaluar su actividad catalítica en la reacción de HDO de fenol. Los valores de conversión de fenol junto con las eficiencias de hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesaromatización (HDA) obtenidos para cada uno de los catalizadores evaluados se encuentran representados en la Figura 5.23. Bajo las condiciones de reacción utilizadas (220 °C, 40 bar de H<sub>2</sub> y 2 h de reacción), la actividad de los catalizadores ensayados, medida en términos de conversión de fenol, aumentó en el siguiente orden: Co-P/h-Beta (54,1 %) < Co-P/h-ZSM-5 (61,4 %) < Ni-P/h-Beta (72,4 %) < Ni-P/h-ZSM-5 (99,3 %). Esta tendencia indica que el fosforo de níquel fue más activo sobre ambos soportes que la fase Co<sub>2</sub>P. La elevada actividad catalítica de la fase Ni<sub>2</sub>P en reacciones de hidrotratamiento, como se ha comentado anteriormente, se atribuye a la baja densidad electrónica que presenta el átomo de níquel en la estructura Ni<sub>2</sub>P, lo que incrementa la capacidad de adsorción de moléculas de hidrógeno (efecto “spillover”) y favorece la disociación de la misma<sup>150,168</sup>.



**Figura 5.23. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: conversión de fenol y eficiencias de HDO y HDA.**

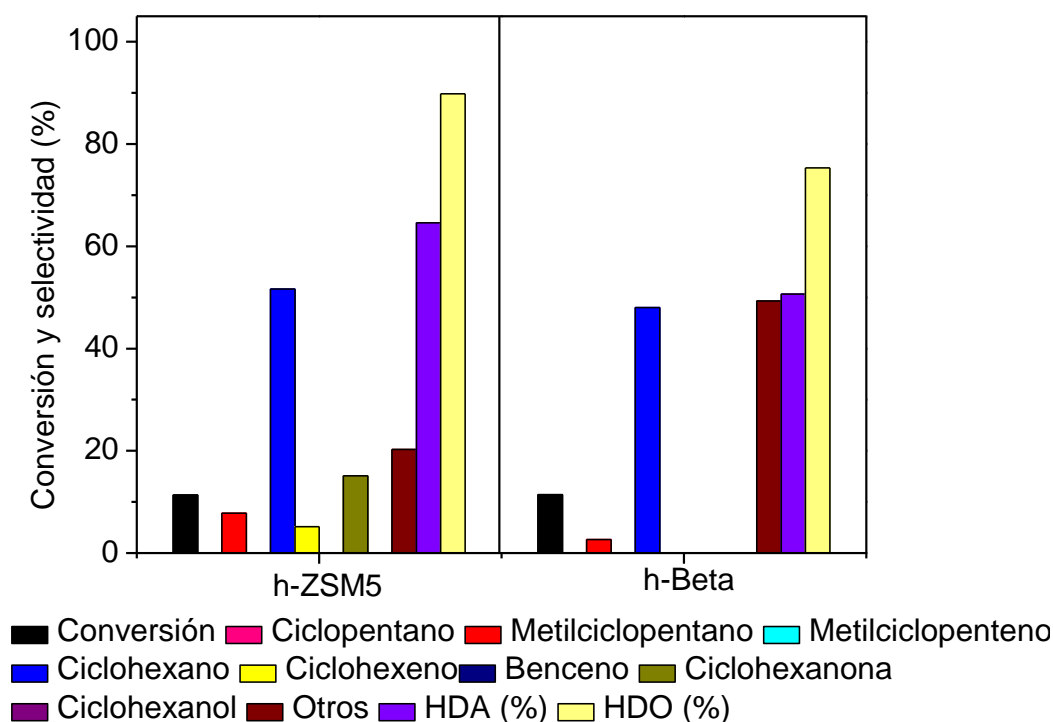
Evaluando el efecto del soporte, en la Figura 5.23 se advierte que los fosfuros metálicos soportados sobre el material h-ZSM-5 mostraron, para la misma fase activa, los valores de conversión de fenol más elevados. La menor actividad de los catalizadores basados en la zeolita h-Beta se puede relacionar



principalmente con los cambios drásticos tanto en su estructura como en sus propiedades texturales ocurridos durante el proceso de reducción de los fosfuros metálicos. Por el contrario, el material h-ZSM-5 mantiene estable su sistema mesoporoso secundario, preservando la porosidad bimodal, la cual favorece tanto la difusión de las moléculas de fenol a través de su estructura como el contacto de dichas moléculas con las nanopartículas de fosfuro metálico.

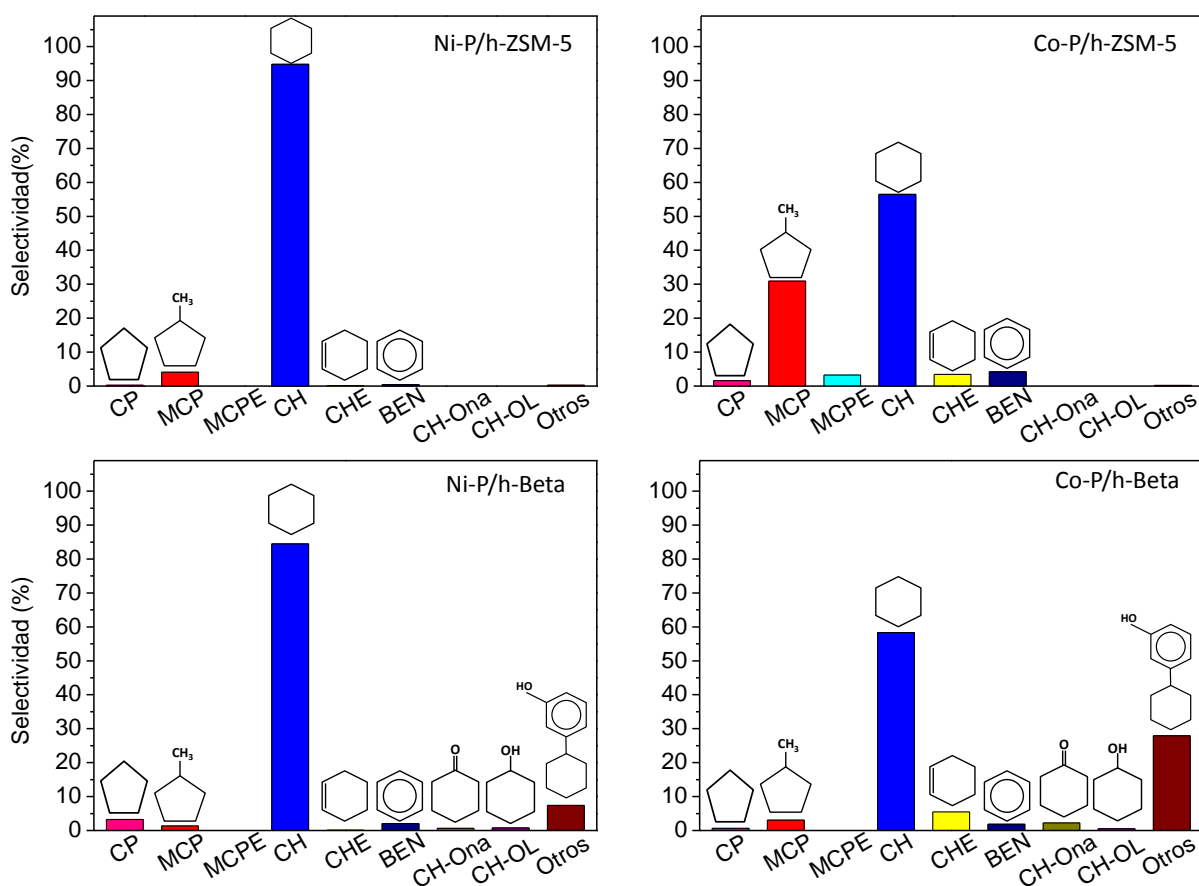
Las eficiencias de hidroxigenación (HDO) e hidrosaromatización (HDA) alcanzadas en cada una de las reacciones fueron calculadas a partir de las cantidades obtenidas de compuestos oxigenados y no aromáticos (compuestos hidrogenados), respectivamente. Todos los catalizadores zeolíticos ensayados mostraron resultados muy elevados de ambos parámetros, oscilando entre el 95 y el 100 %, excepto el material Co-P/h-Beta, cuyos valores tanto de eficiencia HDO como de HDA no superaron el 85 %. El hecho de que los parámetros de eficiencia de HDO y HDA fueran similares en todos los sistemas catalíticos evaluados indica que el hidrógeno fue consumido en una proporción semejante tanto para la saturación de los anillos aromáticos como para la eliminación de las moléculas de oxígeno.

Con el propósito de evaluar la actividad catalítica que presenta cada uno de los materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada utilizados como soporte en la reacción HDO de fenol, se llevaron a cabo dos reacciones adicionales con estos soportes sin impregnar. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Figura 5.24. Como cabría esperar, la actividad catalítica de cada una de estas zeolitas en la reacción HDO de fenol fue muy baja, mostrando valores de conversiones por debajo del 12 %. Debe destacarse que ambos materiales obtuvieron mayores valores de eficiencia HDO que de HDA, siendo el ciclohexano uno de los productos principales. Asimismo, el uso del material h-ZSM-5 como catalizador promovió la formación de una cantidad significativa de metilciclopentano, poniendo de manifiesto la capacidad isomerizante de este material asociada a sus propiedades ácidas. Por otro lado, ciclohexilfenol fue el compuesto mayoritario en la reacción HDO de fenol sobre zeolita h-Beta. La presencia de este compuesto se atribuye a reacciones de alquilación las cuales se encuentran favorecidas tanto por la elevada acidez de este material como por el rango de tamaños de poro más estrecho (17-55 Å) que exhibe su superficie mesoporosa. Se confirma de este modo la capacidad catalítica de ambos soportes gracias a sus propiedades ácidas que promueven reacciones de desoxigenación, isomerización y condensación. No obstante, las bajas conversiones obtenidas ponen de manifiesto la necesidad de incorporar una fase activa a estas zeolitas, que pueda aportar una mayor capacidad hidrogenante, con el fin de obtener un sistema catalítico bifuncional activo y selectivo en las reacciones de hidroxigenación de fenol.



**Figura 5.24. Conversión de fenol y selectividades (%) para h-ZSM-5 y h-Beta.**

Con el fin de evaluar las vías de reacción preferentes en la reacción de HDO de fenol empleando fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada, se determinó la distribución de productos, expresada en términos de selectividad. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.25. Como se ha expuesto en el apartado de resultados anterior, y como se puede observar en la Figura 5.10, existen dos rutas paralelas y principales en la reacción HDO de fenol: la formación de benceno mediante la reducción de fenol a través de la hidrogenolisis directa del enlace C-O (DDO), en la cual el grupo hidroxilo es eliminado en forma de agua; y la hidrogenación directa del anillo aromático (HYD) produciendo ciclohexanol como compuesto intermedio, seguida de la ruptura del enlace C-O dando lugar a la formación de ciclohexano. Por otro lado, del análisis cromatográfico de los productos de reacción obtenidos, tanto en las reacciones usando directamente los soportes zeolíticos como en las que se emplearon los fosfuros metálicos soportados, puede deducirse que, como se ha comentado previamente, también tienen lugar reacciones secundarias catalizadas por los centros ácidos, tales como la alquilación de fenol con ciclohexano para formar ciclohexilfenol, la isomerización del ciclohexano para producir metilciclopentano, las reacciones de desalquilación y las de craqueo, entre otras<sup>182,183</sup>.



**Figura 5.25. Fosforos metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: selectividades de productos de reacción (%) (CP-Ciclopentano, MCP-Metilciclopentano, MCPE-Metilciclopenteno, CH-Ciclohexano, CHE-Ciclohexeno, BEN-Benceno, CH-Ona-Ciclohexanona y CH-OL-Ciclohexanol).**

De acuerdo con los valores de selectividades obtenidos, se encontraron diferencias significativas en función, tanto del soporte zeolítico utilizado, como del fosforo metálico seleccionado como fase activa. Para los materiales que contienen  $\text{Ni}_2\text{P}$ , se obtuvo ciclohexano como compuesto mayoritario, alcanzando valores de selectividades cercanos al 95 % y 85 %, para los catalizadores Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-Beta, respectivamente. Como se comentó previamente, el ciclohexano es el producto de reacción resultante de la completa hidroxigenación de la molécula de fenol, lo cual resalta la eficacia de estos materiales en reacciones de HDO. Por otro lado, en el caso de los sistemas catalíticos que contienen  $\text{Co}_2\text{P}$ , el ciclohexano fue también el producto de reacción mayoritario, aunque los valores de selectividades fueron mucho más bajos (alrededor del 55 %), detectándose la presencia de otros productos asociados a reacciones secundarias, como el metilciclopentano y el ciclohexilfenol, dependiendo del soporte zeolítico empleado.

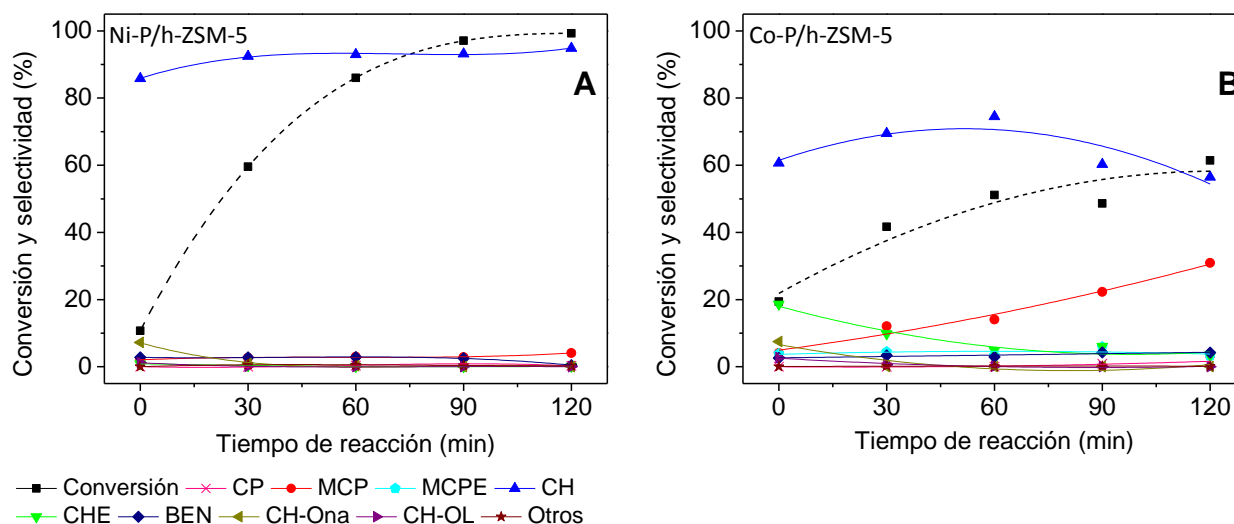
Evaluando el efecto del tipo de soporte zeolítico, se observó que la zeolita h-ZSM-5 favorecía la formación de compuestos completamente desoxigenados. Por el contrario, utilizando zeolita h-Beta se detectó la formación de pequeñas cantidades de intermedios de reacción oxigenados como el ciclohexanol y la ciclohexanona. Sin embargo, la diferencia más significativa entre los soportes se puede encontrar en los

productos secundarios mayoritarios. En el caso de la zeolita h-ZSM-5, el producto secundario en mayor proporción fue el metilciclopentano procedente de la reacción de isomerización de la molécula de ciclohexano. Por el contrario, utilizando zeolita h-Beta como soporte el producto secundario mayoritario fue el ciclohexilfenol. Adicionalmente, los peores resultados tanto en conversión de fenol como selectividad hacia compuestos desoxigenados fueron los obtenidos por la combinación del soporte zeolítico h-Beta con la fase activa  $\text{Co}_2\text{P}$ , puesto que en este caso se alcanzó una selectividad de alrededor del 28 % hacia la formación de ciclohexilfenol. Este compuesto, tal y como se ha expuesto anteriormente, es el resultado de reacciones secundarias catalizadas por los centros ácidos, en la cuales se produce un acoplamiento de una molécula de fenol con especies monocíclicas parcialmente hidrogenadas. Su elevada concentración al final de reacción puede ser consecuencia de la pérdida de la mesoporosidad secundaria sufrida en la zeolita h-Beta al incorporar el fósforo metálico. En este sentido, es de esperar que, si se produjera la formación de la molécula de ciclohexilfenol sobre la superficie externa de los materiales basados en h-ZSM-5, ésta continuará reaccionando dentro de los canales mesoporosos, debido a la presencia de una importante contribución de la mesoporosidad secundaria. Dichas reacciones producirían la formación de una serie de moléculas bicíclicas hidrogenadas y desoxigenadas, las cuales, finalmente, serían craqueadas dando lugar a la generación de productos monocíclicos, mayoritariamente ciclohexano. Por otro lado, en el caso de los fósforos metálicos soportados sobre h-Beta, al no poseer prácticamente superficie mesoporosa, la formación de ciclohexilfenol sólo puede ocurrir sobre la superficie externa del material, siendo imposible su difusión a lo largo de la estructura porosa presente en la zeolita.

A la vista de los resultados, se puede concluir que los materiales basados en h-ZSM-5 muestran un mejor comportamiento en la reacción HDO de fenol que los basados en la zeolita h-Beta, puesto que el primer soporte condujo a un 100 % de rendimiento hacia compuestos libres de oxígeno. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la generación de ciclohexilfenol en esta reacción puede resultar beneficioso, ya que este compuesto es de interés en procesos de fabricación de resinas, colorantes y biocidas<sup>184</sup>. Si éste fuera el caso, sería conveniente modificar las condiciones de reacción con el fin de maximizar la selectividad hacia la formación de dicho producto mediante el uso del catalizador Co-P/h-Beta.

Con el fin de obtener una información más detallada sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores basados en h-ZSM-5, se evaluó, en función del tiempo, tanto la conversión como la selectividad, llevando a cabo una serie de reacciones adicionales a tiempos más cortos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.26. Al igual que en el apartado de resultados catalíticos con materiales

mesoporosos (apartado 5.1.1.), a tiempo cero se observa una conversión significativa de fenol sobre ambos catalizadores, ya que se considera tiempo cero una vez que se ha alcanzado la temperatura de reacción (220 °C), lo que excluye la rampa de calentamiento, que sería aproximadamente de 40 min, tiempo durante el cual puede iniciarse la reacción. Sobre el material Ni-P/h-ZSM-5 (Fig. 5.26.A) se favoreció notablemente la formación de ciclohexano, ya que éste fue el compuesto mayoritario durante todo el tiempo de reacción, exhibiendo valores de selectividad comprendidos entre el 85 y el 95 %. Asimismo, se observaron pequeñas cantidades de compuestos secundarios como benceno y ciclohexanona, poniendo de manifiesto que la formación de ciclohexano sobre este sistema catalítico puede ocurrir a través de las dos vías de reacción principales propuestas anteriormente, hidrogenólisis directa e hidrogenación/deshidratación. Este comportamiento catalítico se mantuvo a lo largo de todo el tiempo de reacción sin observarse indicios de desactivación del catalizador.

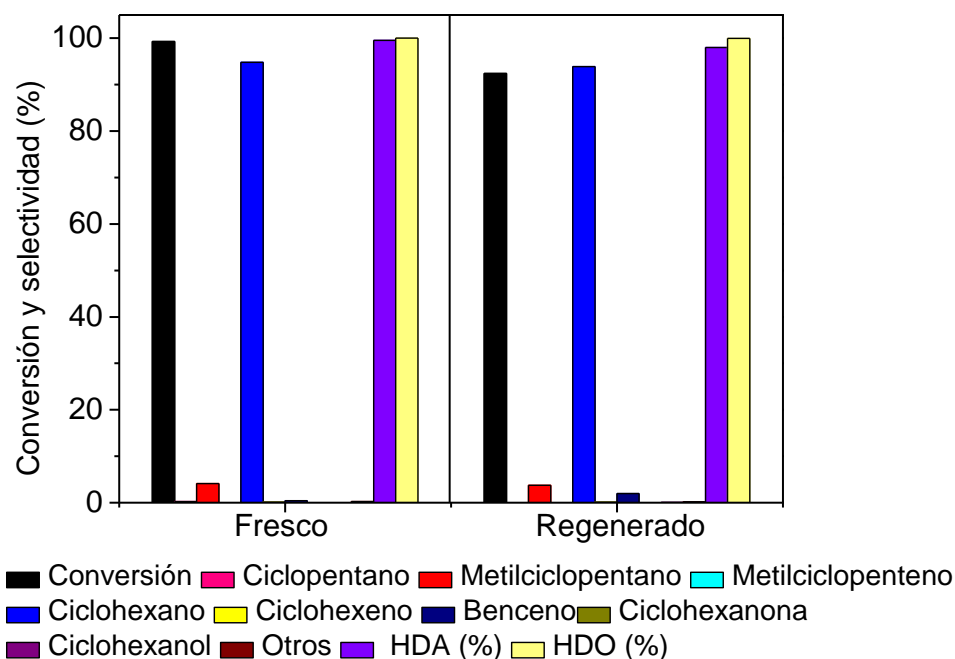


**Figura 5.26. Evaluación con el tiempo de la conversión de fenol y selectividades (%): A) Ni-P/h-ZSM-5 y B) Co-P/h-ZSM-5.**

Al utilizar  $\text{Co}_2\text{P}$  como fase activa (Fig. 5.26.B), el ciclohexano siguió siendo el compuesto mayoritario aunque los valores de selectividad hacia este producto fueron más bajos. A tiempos de reacción más cortos se obtuvieron mayores cantidades de ciclohexano y ciclohexanona, con respecto al  $\text{Ni}_2\text{P}$  soportado sobre h-ZSM-5, debido probablemente a una menor velocidad de reacción en la transformación de compuestos intermedios hacia ciclohexano. Durante el transcurso de la reacción se produce un incremento de la selectividad hacia la formación de metilciclopentano, alcanzando un valor del 30 % a los 120 min de reacción. Además, a tiempos finales, la reacción avanza de manera más lenta y la conversión de fenol se estabiliza en torno al 60 %, indicativo de una progresiva desactivación del catalizador. Este hecho puede atribuirse, por un lado, al menor tamaño de las partículas de  $\text{Co}_2\text{P}$ , como se ha observado en las imágenes

TEM y en DRX, que hacen que sean más vulnerables al envenenamiento químico y a la desactivación; y, por otro lado, a la menor acidez que muestra este material debido a la menor proporción tanto de especies  $\text{Co}^{6+}$  como P-OH. Por el contrario, los centros ácidos remanentes de la zeolita de partida no se vieron prácticamente afectados, puesto que una vez alcanzado el máximo de conversión de fenol, se promovió la formación de metilciclopentano mediante reacciones de isomerización, que como se ha comentado anteriormente, necesitan la presencia de centros ácidos para producirse.

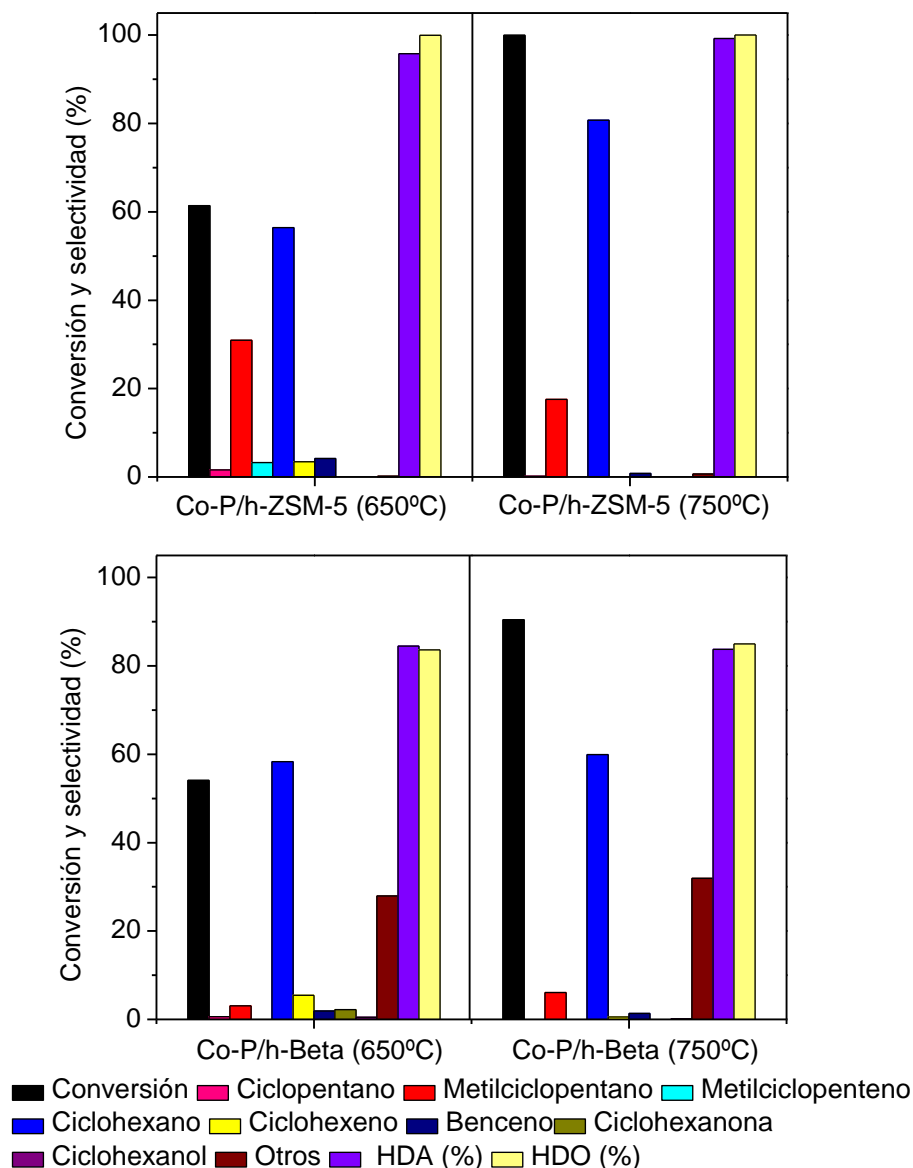
Puesto que la zeolita h-ZSM-5 impregnada con fosforo de níquel fue el material con mejor actividad catalítica en la reacción HDO de fenol, en términos de conversión y selectividades, se procedió a evaluar su estabilidad y comportamiento tras una etapa de regeneración. Con tal fin, el material usado tras 2 h de reacción HDO de fenol se volvió a calcinar en aire y posteriormente se redujo para regenerarlo. Los resultados mostrados en dicha reacción, tanto del material fresco como del regenerado, se recogen en la Figura 5.27. El catalizador Ni-P/h-ZSM-5 usado y regenerado mostró un comportamiento catalítico similar al material fresco, con una conversión de fenol superior al 90 % y una distribución de productos muy similar. Estos resultados indican que se produjo de manera efectiva el proceso de regeneración del catalizador usado, alcanzando valores de eficiencias de HDO y HDA cercanas al 100 % en ambas reacciones.



**Figura 5.27. Conversión, selectividad (%) y grado HDO (%) para el catalizador Ni-P/h-ZSM-5 fresco y regenerado.**

Aunque los análisis de DRX y TPR- $\text{H}_2$  confirmaron la formación de la fase  $\text{Co}_2\text{P}$ , la menor intensidad de sus señales de difracción así como la mayor temperatura de reducción, comparada con el  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,

abre la posibilidad de que su inferior actividad catalítica esté relacionada con una peor cristalinidad. Con el fin de conocer el papel que juega el grado de cristalinidad de las partículas de  $\text{Co}_2\text{P}$  en la actividad de los catalizadores impregnados en la reacción HDO de fenol, se prepararon dos materiales adicionales (Co-P/h-ZSM-5 y Co-P/h-Beta) mediante el mismo procedimiento de síntesis pero llevando a cabo la etapa de reducción a una temperatura mayor (750 °C). Tal como puede apreciarse en la Figura 5.28, un aumento en la temperatura de reducción condujo, en ambos casos, a un incremento en la conversión final de fenol alcanzando valores del 99,9 % (Co-P/h-ZSM-5) y de 90,5 % (Co-P/h-Beta). Asimismo, se produjo un aumento en la producción de ciclohexano, especialmente en el caso del material Co-P/h-ZSM-5, cuyo valor de selectividad creció desde el 57 % hasta el 81 %. No obstante, sobre este catalizador se sigue observando una contribución importante de metilciclopentano en la distribución final de productos, lo que se atribuye a la capacidad isomerizante que presenta el material h-ZSM-5 y pone de manifiesto el papel importante que juega dicho soporte en esta reacción. Por otro lado, aunque se mejoró la conversión de fenol, la distribución de productos obtenida sobre el material Co-P/h-Beta reducido a 750 °C fue similar a la obtenida usando el material reducido a 650 °C, mostrando una importante contribución de compuestos bicíclicos.

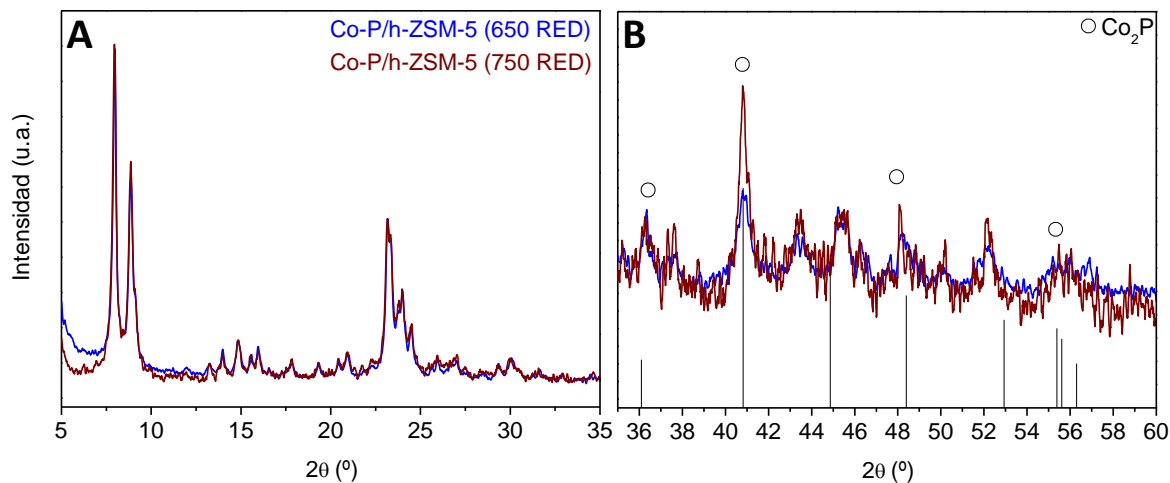


**Figura 5.28. Conversión de fenol y selectividades (%) para Co-P/hZSM-5 y Co-P/h-Beta reducidos a 650 y 750 °C.**

Dado que al reducir el material Co-P/h-ZSM-5 a 750 °C se produjo una mejora en su comportamiento catalítico, tanto en conversión de fenol como en selectividad hacia la formación de ciclohexano, se procedió a evaluar el efecto producido al aumentar 100 °C la temperatura de reducción tanto en las propiedades físico-químicas como estructurales del sistema Co-P/h-ZSM-5. En la Figura 5.29 se recogen los difractogramas de rayos X de este material reducido a 650 y 750 °C. En la Fig. 5.29.A se observa que un incremento en la temperatura de reducción no parece afectar a la cristalinidad de la estructura MFI, característica del material h-ZSM-5, puesto que los picos asociados a dicha estructura presentan una intensidad y anchura similares en ambos materiales reducidos a temperaturas diferentes. Por otro lado, en la Fig. 5.29.B se observa un aumento en la intensidad del pico más intenso asociado a la presencia de la fase

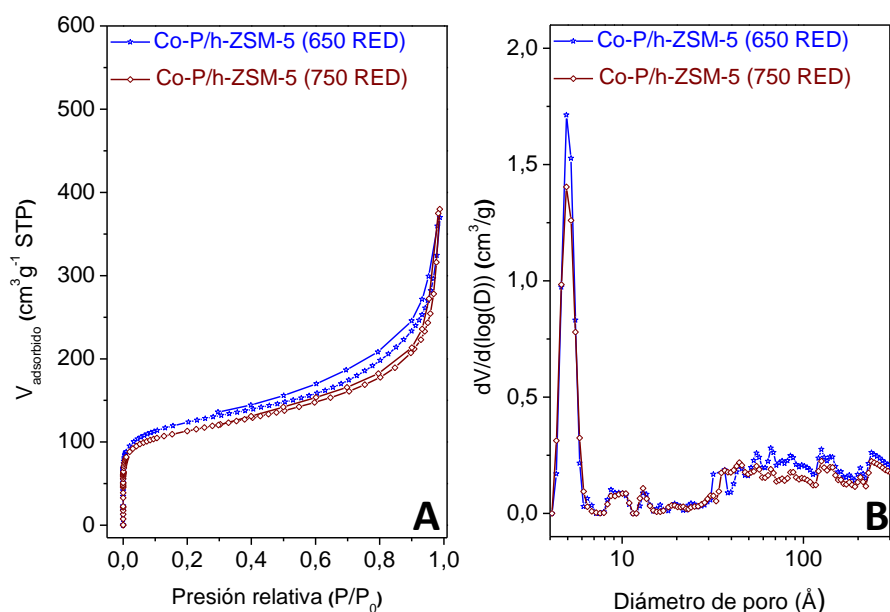


$\text{Co}_2\text{P}$  ( $2\theta = 40,8^\circ$ ) al aumentar  $100^\circ\text{C}$  la temperatura de reducción. Este hecho se asocia a un incremento en la cristalinidad de dicha fase. Esta mejora en la cristalinidad de la fase  $\text{Co}_2\text{P}$  se puede considerar el motivo principal del aumento de la actividad catalítica al reducir el material a  $750^\circ\text{C}$ .



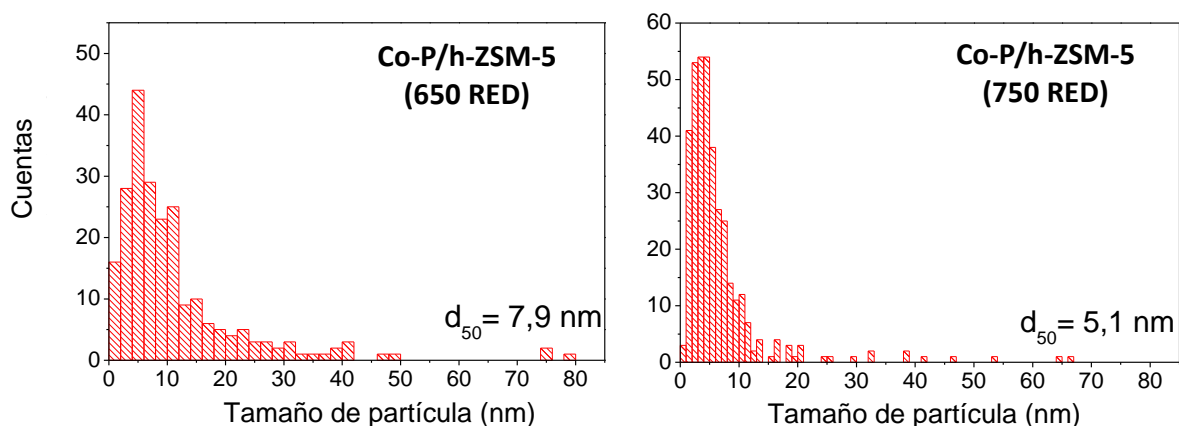
**Figura 5.29. Análisis de DRX a alto ángulo del catalizador Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.**

En la Figura 5.30 se muestran las isoterma de adsorción-desorción de argón y las distribuciones de tamaño de poro del material Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C. Como se puede observar en la Figura 5.30.A, el aumento en la temperatura de reducción no produce ningún cambio importante en la forma de la isoterma, aunque sí una disminución en la capacidad de adsorción de Ar, siendo ésta más pronunciada en la zona comprendida entre  $0,1 < P/P_0 < 0,9$ , lo que se atribuye a una pérdida en la mesoporosidad adicional. En la distribución de tamaño de poro del material Co-P/h-ZSM-5 reducido a  $750^\circ\text{C}$  se confirma dicha reducción en la mesoporosidad adicional.



**Figura 5.30. Isothermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A) y distribuciones de tamaño de poro empleando el método NL-DFT (B) del material Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.**

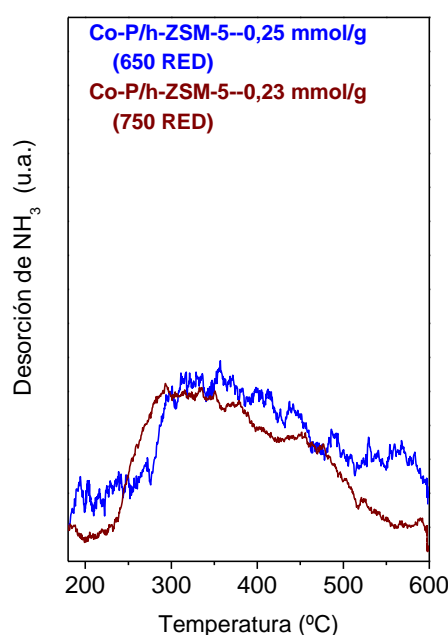
A partir de las imágenes TEM del catalizador Co-P/h-ZSM-5 reducido a 750 °C se determinó la distribución de tamaños de partícula de  $\text{Co}_2\text{P}$ , que se presenta en la Figura 5.31 junto con la correspondiente al catalizador equivalente reducido a 650°C a efectos comparativos. Se observa que un incremento en la temperatura de reducción produce una disminución en el tamaño medio de partícula, así como una mayor homogeneidad, lo que se traduce en una mejor dispersión. Esta mejora en la dispersión, a su vez, se atribuye como el motivo principal de la disminución en la mesoporosidad adicional observada anteriormente en las isothermas de adsorción-desorción de Ar.



**Figura 5.31. Distribución de tamaño de partícula del material Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.**

Por último, en la Figura 5.32 se comparan los perfiles TPD de amoníaco del material Co-P/h-ZSM-5 reducido a dos temperaturas diferentes. En dicha figura se observa que el aumento en la temperatura de

reducción parece producir un ligero incremento en los centros ácidos de naturaleza débil-media (centrados entre los 250 y 300 °C). De igual manera se observa una disminución de los centros ácidos de naturaleza media y fuerte, siendo este efecto más pronunciado en los de naturaleza fuerte centrados entre 500 y 600 °C. El aumento en los centros ácidos de fortaleza débil-media puede atribuirse a un incremento tanto en la acidez tipo Lewis generada por los centros metálicos,  $Me^{n+}$ , como en la acidez tipo Brönsted relacionada con la presencia de grupos P-OH. Por el contrario, la disminución de los centros ácidos de fortaleza media y fuerte se puede relacionar con una reducción en la accesibilidad de los centros ácidos que aporta el material zeolítico, debido a la mejora de la dispersión observada a través de la distribución de tamaño de partículas.



**Figura 5.32. Perfiles TPD-NH<sub>3</sub> del catalizador Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.**

### C) Conclusiones

En este apartado se ha investigado la utilización de dos materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada (h-ZSM-5 y h-Beta) como soportes para la formación de los fosfuros metálicos Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P. Atendiendo a los resultados obtenidos de caracterización y actividad catalítica, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ La zeolita h-Beta experimenta una drástica reducción de la superficie mesoporosa durante los procesos de impregnación y reducción de la fase activa, debido a la formación de aluminofosfatos, motivada por la fuerte interacción entre los átomos de Al presentes en la zeolita y las especies de P. Este fenómeno afecta de manera importante a la distribución de

productos, promoviendo la formación de importantes cantidades de ciclohexilfenol en la reacción HDO de fenol.

- ✓ Ambos materiales zeolíticos sufren una pérdida de centros ácidos de elevada fortaleza, típicos de las zeolitas de partida, una vez depositados los fosfuros metálicos. Por el contrario, se observa la formación de un nuevo tipo de acidez de naturaleza más débil, atribuida tanto a la acidez tipo Lewis generada por los centros metálicos,  $Me^{n+}$ , como a la tipo Brønsted relacionada con la presencia de grupos P-OH.
- ✓ El material h-ZSM-5 presenta, para la misma fase activa, valores de conversión de fenol más elevados que en el caso de la zeolita h-Beta, así como un grado de HDO próximo al 100 %.
- ✓ En todos los casos, los materiales zeolíticos que incorporan  $Ni_2P$  muestran mayor actividad catalítica que los impregnados con la fase  $Co_2P$ . Este hecho se atribuye a la baja densidad electrónica que presenta el átomo de níquel en la estructura  $Ni_2P$ , lo que incrementa la capacidad de adsorción de moléculas de hidrógeno (efecto “spillover”) y favorece la disociación de la misma.
- ✓ Al aumentar la temperatura de reducción a 750 °C en los materiales con  $Co_2P$ , se produce un aumento de la conversión de fenol, favoreciendo, en el caso del Co-P/h-ZSM-5 la formación de mayores cantidades de ciclohexano.

De acuerdo a estas conclusiones, los fosfuros metálicos soportados sobre h-ZSM-5 (Ni-P/h-ZSM-5 reducido a 650 °C y Co-P/h-ZSM-5 reducido a 750 °C) proporcionan los mejores resultados catalíticos desde el punto de vista de conversión de fenol y selectividad hacia la formación de compuestos no oxigenados (ciclohexano y metilciclopentano). En consecuencia, se va evaluar más en profundidad la prometedora actividad HDO de ambos materiales en la reacción HDO de guayacol en el capítulo 5.1.3 de la presente memoria.

### 5.1.3. Evaluación de los sistemas catalíticos seleccionados en la reacción de hidroxigenación de guayacol

El guayacol, al igual que el fenol, es un compuesto representativo de los bio-oils de pirólisis procedentes de la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, el guayacol tiene en su estructura dos grupos funcionales oxigenados, un grupo fenólico (-OH) y otro metóxido (-OCH<sub>3</sub>), por lo que resulta más complicado llevar a cabo la hidroxigenación completa de la misma. Adicionalmente, la existencia de estos dos grupos funcionales hace que esta molécula presente una elevada capacidad de repolimerización<sup>38</sup>, y con ello una elevada tendencia a la formación de residuos carbonosos sobre la superficie del catalizador<sup>64</sup>. Por tanto, el empleo de guayacol como compuesto modelo permite obtener información adicional y complementaria a la proporcionada con fenol, puesto que representa a aquellos componentes del bio-oil más refractarios y con mayor potencial de provocar desactivación del catalizador.

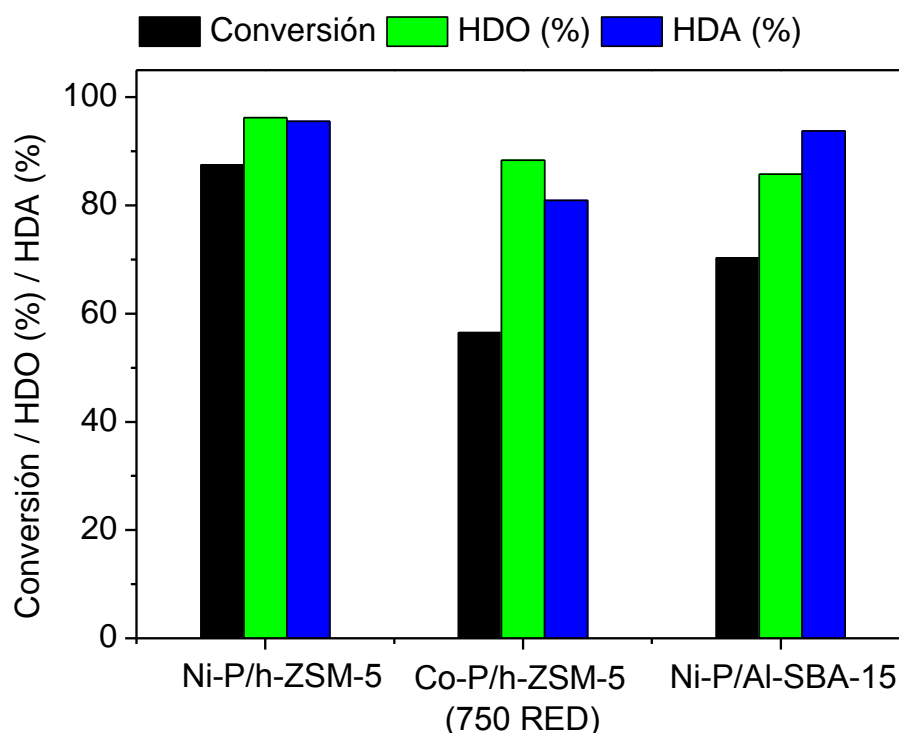
Los sistemas catalíticos Ni-P/Al-SBA-15, Ni-P/h-ZSM-5 y Co-P/h-ZSM-5 (750 RED) son los que mostraron mejor actividad en la reacción de hidroxigenación de fenol, tanto en términos de conversión de fenol como en selectividad hacia compuestos desoxigenados. Por lo tanto, con objeto de realizar un estudio más detallado de su comportamiento catalítico en los procesos de HDO y profundizar más en las rutas preferenciales de reacción, estos materiales se evaluaron en la reacción HDO de guayacol.

#### A) Resultados catalíticos obtenidos en la reacción HDO de guayacol

Para el estudio comparativo de la actividad catalítica en la reacción HDO de guayacol, las condiciones de reacción se optimizaron de tal manera que permitieran encontrar diferencias significativas entre catalizadores. Dichas condiciones fueron 260 °C, 40 bar de presión de hidrógeno, 2 h de reacción, 150 mg de catalizador y concentración del 3,5 % p/p. de guayacol en decalina (50 ml).

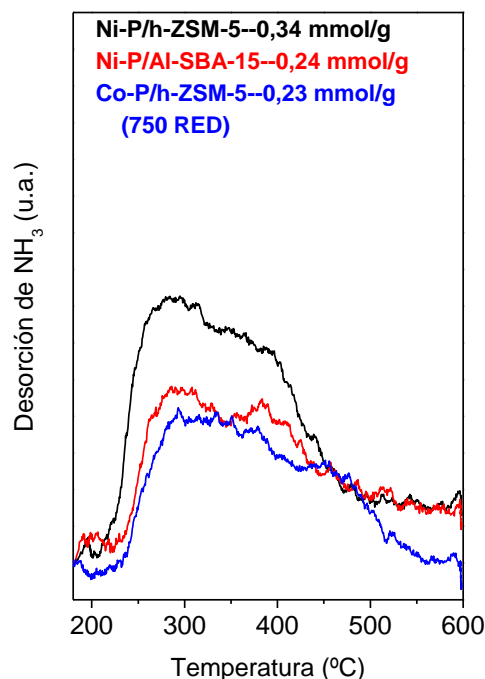
Los valores de conversión de guayacol, así como los rendimientos de hidroxigenación (HDO) e hidroxienación (HDA) para los tres materiales estudiados se encuentran representados en la Figura 5.33. Bajo las condiciones anteriormente mencionadas, la mayor conversión (88 %) se obtuvo sobre el material Ni-P/h-ZSM-5. Utilizando el mismo soporte pero distinto fosforo metálico (Co<sub>2</sub>P, reducido a 750°C), la conversión alcanzada fue muy inferior (57 %), lo que corrobora que la fase Ni<sub>2</sub>P es más activa también con este sustrato. El catalizador Co-P/h-ZSM-5 (750 RED) obtuvo un mayor rendimiento de HDO que de HDA, poniendo de manifiesto que se consumió más hidrógeno para llevar a cabo el proceso de

desoxigenación que el de hidrogenación. Sin embargo, ambos rendimientos fueron más bajos que los obtenidos por los otros dos materiales basados en Ni<sub>2</sub>P.



**Figura 5.33. Conversión de guayacol y eficiencias de HDO y HDA para los materiales Ni-P/h-ZSM-5, Co-P/h-ZSM-5 (750 RED) y Ni-P/Al-SBA-15.**

Los mejores resultados catalíticos obtenidos por la fase Ni<sub>2</sub>P, en comparación con la especie Co<sub>2</sub>P, se pueden atribuir, principalmente, a la diferencia de acidez que existe entre ambos materiales, como se observa en los perfiles TPD de amoniaco recogidos en la Figura 5.34. Por un lado, la mayor capacidad para transferir electrones desde el Ni al P genera una concentración superior de especies P-OH y, consecuentemente, de centros ácidos tipo Brönsted<sup>185</sup>. Asimismo, se produce una mayor cantidad de especies Ni<sup>0+</sup>, que tienen asociado acidez tipo Lewis. Este tipo de acidez ocasiona tanto la adsorción como la disociación de la molécula de H<sub>2</sub> y, por lo tanto, la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en la moléculas sustrato<sup>150,168</sup>, lo que deriva en la mayor capacidad hidrogenante de la fase Ni<sub>2</sub>P, reflejada en los valores más elevados de HDA (%) (Fig. 5.33).



**Figura 5.34. Comparación de perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los materiales Ni-P/h-ZSM-5, Ni-P/Al-SBA-15 y Co-P/h-ZSM-5 (750 RED).**

Atendiendo al efecto del soporte, en la Figura 5.33 se puede observar que el material Ni-P/Al-SBA-15 presentó una menor actividad catalítica, en términos de conversión y de eficiencia HDO, en comparación al catalizador Ni-P/h-ZSM-5. Esta diferencia de actividad puede encontrarse relacionada con su diferente naturaleza ácida. Así pues, los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de estas muestras (Figura 5.34) presentan curvas de desorción con un perfil semejantes, aunque la cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido es claramente superior en el sistema catalítico Ni-P/h-ZSM-5 ( $0,34 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) que en el Ni-P/Al-SBA-15 ( $0,22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), revelando una mayor presencia de centros ácidos de fortaleza débil y media-fuerte. La mayor proporción de centros ácidos de naturaleza media-fuerte se asocia fundamentalmente al soporte h-ZSM-5 ya que una cantidad importante de éstos permanecen accesibles una vez realizada la impregnación de la zeolita con fosforo de níquel. Teniendo en cuenta investigaciones previas con materiales zeolíticos similares a los utilizados en este estudio<sup>186</sup>, los centros ácidos de fortaleza media-fuerte presentes en la zeolita h-ZSM-5 se relacionan con la existencia de centros ácidos tipo Brönsted. Por otro lado, el material Al-SBA-15, de acuerdo con la bibliografía<sup>161,162</sup>, exhibe una menor proporción de centros ácidos Brönsted en favor de la mayor presencia de centros Lewis. En consecuencia, además de mostrar una mayor acidez, el material Ni-P/h-ZSM-5 posee una mayor concentración de centros ácidos de naturaleza media-fuerte, posiblemente tipo Brönsted, a los cuales se les puede atribuir la mayor actividad catalítica de este material en comparación con el Ni-P/Al-SBA-15, ya que, como numerosos autores han publicado anteriormente, este tipo de acidez es la responsable

de llevar a cabo la ruptura del enlace C-O y, en consecuencia, de promover un mayor grado de desoxigenación<sup>85,164</sup>.

Por otro lado, los perfiles TPR de H<sub>2</sub> de ambos materiales calcinados (Fig. 5.7 y Fig. 5.22) muestran que la reducción de las especies de fosfato de níquel a fosfuro ocurre a mayores temperaturas sobre el soporte Al-SBA-15. Este fenómeno puede estar asociado con la importante cantidad de partículas de Ni<sub>2</sub>P alojadas en el interior de los micro y mesoporos, como se ha corroborado a través de las imágenes TEM y el análisis DRX, junto con una mayor interacción entre los precursores de la fase Ni<sub>2</sub>P y el soporte Al-SBA-15, lo que dificulta la reducción de fosfato a fosfuro de níquel. En consecuencia, la proporción de Ni<sub>2</sub>P reducido en el material Al-SBA-15 puede ser menor que sobre el material h-ZSM-5, lo que afecta negativamente a la capacidad catalítica de este material en reacciones de hidrodeshoxigenación.

Teniendo en cuenta los trabajos de HDO de guayacol previamente publicados<sup>187-189</sup>, así como los resultados obtenidos en la presente investigación, en la Figura 5.35 se propone un esquema de las reacciones que pueden tener lugar durante la reacción de hidrodeshoxigenación de guayacol. Para facilitar la identificación de las moléculas presentes en el esquema de reacción, se ha procedido a la numeración de cada una de ellas. En dicho esquema se plantean cinco vías de reacción principales:

- i. Hidrogenólisis directa del enlace C-O (ruta DDO) que une al anillo aromático con el grupo OH, dando lugar a la formación de anisol (5). Posteriormente, esta molécula puede ser convertida a ciclohexano siguiendo las rutas de hidrogenación (HYD) o desmetoxilación (DMO), dando lugar a la formación de metoxiciclohexano (5) y benceno (10) como compuestos intermedios.
- ii. Migración del grupo metilo en el anillo aromático junto con la formación de un segundo grupo hidroxilo, seguido de la hidrogenación directa (HYD) de dicho anillo dando lugar a la formación de 1-metilciclohexano-1,2-diol (4). Posteriormente este compuesto es transformado en ciclohexano (17) mediante una serie de reacciones de desmetilación (DME) y de hidrogenólisis (DDO) en cadena, generando ciclohexanol (15) como compuesto intermedio.
- iii. Desmetoxilación (DMO) de la molécula de guayacol generando la formación de fenol (6). Seguidamente, dicha molécula puede ser convertida en ciclohexano siguiendo las rutas de hidrogenólisis (DDO) e hidrogenación (HYD), obteniendo benceno (10) y ciclohexanol (15) como compuestos intermedios.



- iv. Reacción de transalquilación entre dos moléculas de guayacol dando lugar a la formación de veratrol (1) y catecol (3). La molécula de veratrol es convertida en anisol (5) mediante la reacción de desmetoxilación (DMO). Por otro lado, la molécula de catecol (3) puede ser convertida en 1,2-ciclohexanodiol (8) que, a través de una serie de reacciones de hidrogenolisis, es transformada en metilciclopentano (19), o, por el contrario, la molécula de catecol puede ser convertida en fenol (6) a través de la reacción de hidrogenolisis (DDO).
- v. Reacción de transalquilación entre dos moléculas de guayacol generando metilguayacol (2) y catecol (3). A partir de la desmetoxilación (DMO) de la molécula de metilguayacol se obtiene cresol (7) como compuesto intermedio, el cual finalmente es convertido en metilciclohexano (16).

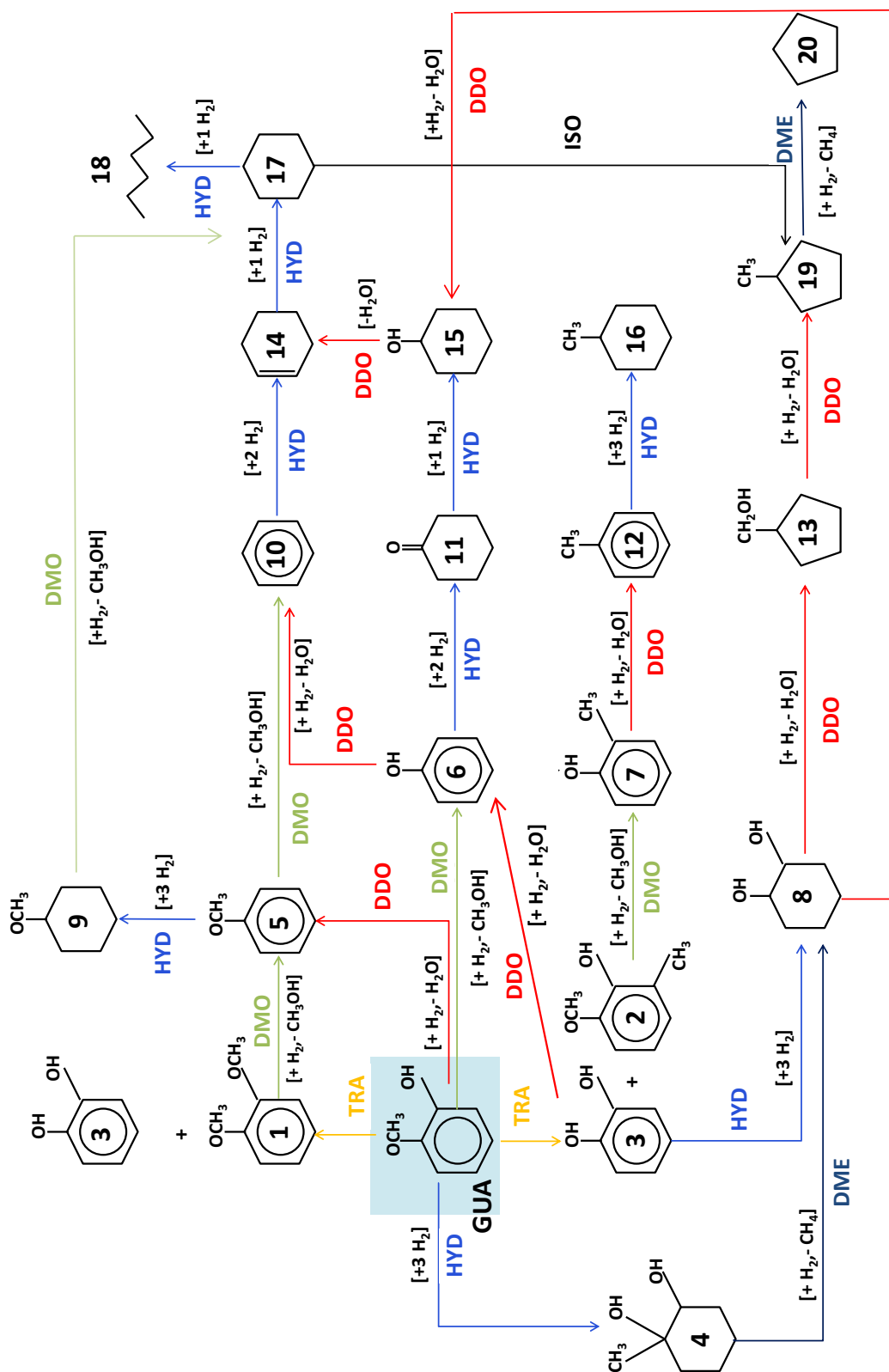
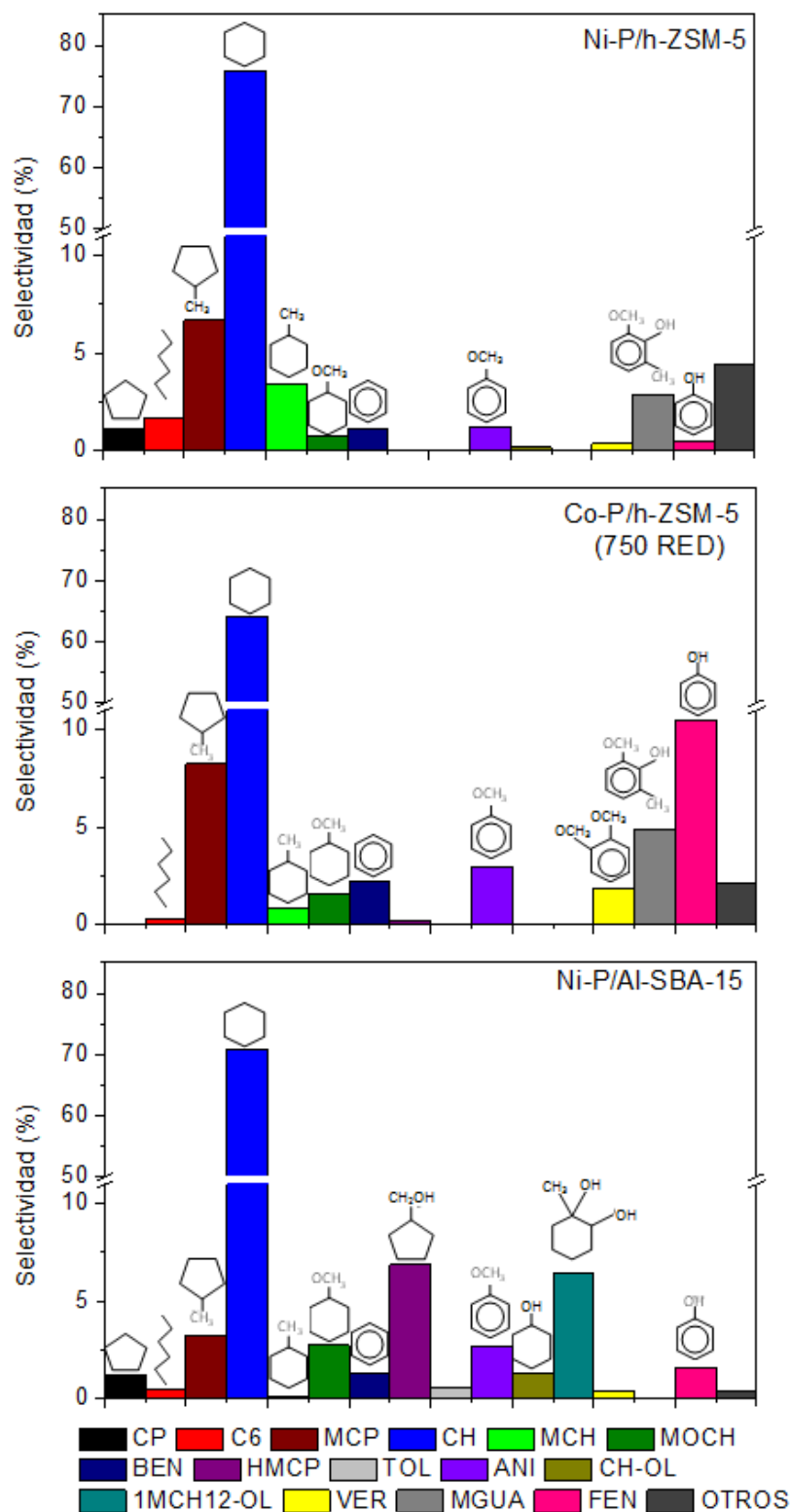


Figura 5.35. Esquema de reacción en el proceso de HDO de guayacol: hidrogenólisis (DDO), hidrogenación (HYD), desmetoxilación (DMO), transalquilación (TRA), isomerización (ISO) y desmetilación (DME).

Con objeto de establecer la ruta de reacción favorecida sobre cada uno de los sistemas catalíticos estudiados, se calculó la distribución de productos, en términos de selectividades. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 5.36. En los materiales Ni<sub>2</sub>P y Co<sub>2</sub>P soportados sobre h-ZSM-5 se puede observar que el producto mayoritario obtenido fue ciclohexano (17), con valores de selectividades del 76 y del 64 % respectivamente. Es importante destacar que estos mismos sistemas catalíticos alcanzaron una selectividad hacia ciclohexano notablemente mayor en la reacción HDO de fenol, poniendo de manifiesto la dificultad que conlleva realizar la completa hidrodeseoxigenación de la molécula de guayacol.

Debido a la presencia de pequeñas cantidades tanto de la molécula de veratrol (1) como de metilguayacol (2), se puede asumir que la reacción de hidrodeseoxigenación de guayacol sobre el soporte h-ZSM-5 se produce a través de la reacción de transalquilación de dos moléculas de guayacol. Esta vía de reacción, como se ha comentado previamente, da lugar a la formación de anisol (5) y fenol (6), como se puede observar en la Figura 5.35, que tras una serie de reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación y desmetoxilación conducen a la formación de la molécula de ciclohexano (17). La presencia de mayor cantidad de compuestos intermedios de reacción (fenol (6) y metilguayacol (2) mayoritariamente), junto con la menor conversión de guayacol, se puede interpretar como una señal de desactivación del material Co-P/h-ZSM-5 (750 RED). Dicha desactivación está motivada principalmente por una pérdida de actividad hidrogenante de la fase Co<sub>2</sub>P, ya que se observan también cantidades importantes de metilciclopentano (19), compuesto atribuido a reacciones de isomerización promovidas por la presencia de centros ácidos, en este caso, asociados al soporte h-ZSM-5. La mayor desactivación de la fase Co<sub>2</sub>P en comparación con la fase Ni<sub>2</sub>P, puede relacionarse con la mayor resistencia que presenta esta última a la oxidación, como consecuencia de la presencia de moléculas de agua generadas durante la reacción de hidrodeseoxigenación. En este sentido Liu y col.<sup>190</sup> postularon que la mayor resistencia a la oxidación mostrada por la fase Ni<sub>2</sub>P en presencia de agua se puede atribuir a un proceso de disociación de dicha molécula sobre la superficie de esta fase activa, el cual da lugar a la formación de átomos de oxígeno que preferiblemente interaccionan con los átomos de P. Esta interacción provoca la generación de especies oxi-fosfuros a través de una transferencia de electrones desde el átomo de P hacia el de oxígeno. En consecuencia el átomo de fósforo actúa como ligando inhibiendo la posible interacción entre el átomo de Ni y el átomo de O, por lo tanto, mejorando su resistencia a la oxidación. Por otro lado, el menor tamaño de partícula medio alcanzado por la fase Co<sub>2</sub>P sobre el material h-ZSM-5, en comparación con el catalizador Ni-P/h-ZSM-5, puede estar favoreciendo la desactivación observada en el catalizador Co-P/h-ZSM-5 (750 RED).

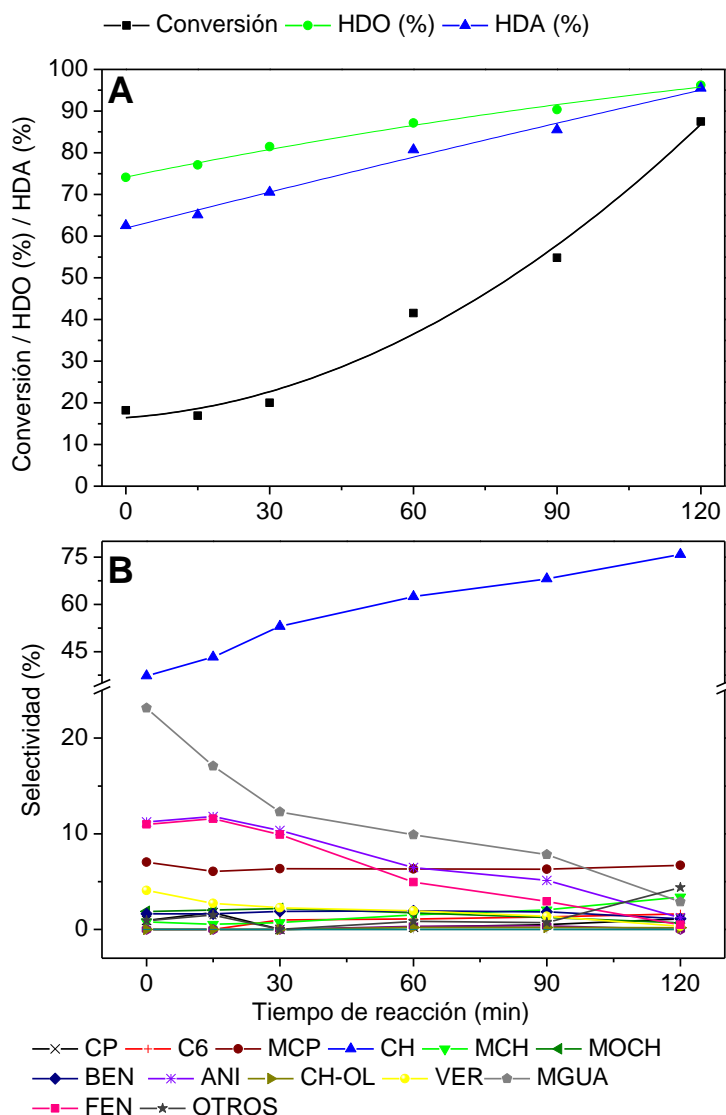


**Figura 5.36. Selectividades (%) alcanzadas en la reacción HDO de guayacol (CP-Ciclopentano, C6-Hexano, MCP-Metilciclohexano, CH-Ciclohexano, MCH-Metilciclohexano, MCOH-Metoxiciclohexano, BEN-Benceno, HCMP-Hidroximetilciclohexano, TOL-Tolueno, ANI-Anisol, CH-OL-Ciclohexanol, 1MCH12-OL-1-Metilciclohexano-1,2-diol, VER-Veratrol, MGUA-Metilguayacol y FEN-Fenol).**

Asimismo, cuando se empleó el material Al-SBA-15 como soporte para el fosforo de níquel, el ciclohexano (17) siguió siendo el producto mayoritario pero con una selectividad sensiblemente menor

(70 %) que con el catalizador Ni-P/h-ZSM-5. En este caso, se obtuvo una distribución de productos secundarios más heterogénea, destacando la presencia de dos moléculas oxigenadas: a) 1-metilciclohexano-1,2-diol (4), el cual se forma a través de la hidrogenación directa del anillo aromático presente en el guayacol junto con la migración del grupo metilo, y b) hidroximetilciclopentano (13), siendo éste el producto originado tras la desmetilación e hidrogenólisis del 1-metilciclohexano-1,2-diol (4). La presencia de pequeñas cantidades de anisol (5) y fenol (6) tras 2 h de reacción, indican que el proceso de hidroxigenación de guayacol sobre el material Ni-P/Al-SBA-15 también puede ocurrir a través de la hidrogenólisis y la desmetoxilación directa de dicha molécula pero, de acuerdo con las cantidades finales de cada uno de los compuestos intermedios, en una menor proporción. Estos resultados ponen de manifiesto la excelente capacidad hidrogenante del material Ni-P/Al-SBA-15, asociada al mayor grado de dispersión alcanzado sobre este soporte junto con su mayor superficie específica, debido, principalmente, a su estructura mesoporosa. Este efecto promueve una mejor accesibilidad de las partículas de Ni<sub>2</sub>P, lo que mejora su contacto con las moléculas de guayacol. No obstante, la formación de una cantidad importante de productos intermedios oxigenados resaltan la menor capacidad desoxigenante del material Ni-P/Al-SBA-15 en comparación con el material Ni-P/h-ZSM-5, debido a su diferente naturaleza ácida, como ha sido discutido previamente.

Dado que el material Ni-P/h-ZSM-5 mostró los mejores resultados catalíticos, se realizaron una serie de reacciones adicionales a tiempos de reacción más cortos con el fin de evaluar la evolución de la conversión de guayacol y de la selectividad en función del tiempo. Los resultados se muestran en la Figura 5.37, pudiéndose observar que durante los primeros 30 min de reacción la conversión de guayacol permanece prácticamente constante. Sin embargo, en este periodo, se producen cambios importantes en la distribución de productos. Así pues, la selectividad hacia la formación de compuestos intermedios de reacción (metilguayacol (2), veratrol (1), fenol (6) y anisol (5)) disminuye de manera progresiva, favoreciendo, por otro lado, la formación de ciclohexano (17). Este fenómeno se puede asociar a la naturaleza fuertemente ácida del soporte que promueve reacciones de transalquilación, desmetoxilación e hidrogenólisis, justificando la elevada cantidad de compuestos intermedios obtenida a tiempos cortos de reacción. A medida que transcurre la reacción, empieza a disminuir la cantidad de compuestos intermedios, favoreciendo la formación de ciclohexano (17), a la vez que aumenta la conversión de guayacol. Todo esto puede indicar un aumento de la actividad catalítica de las partículas de Ni<sub>2</sub>P, que, probablemente, necesitan un mayor tiempo para alcanzar su máximo de actividad.



**Figura 5.37. Conversión de guayacol, eficiencias de HDO y HDA (%) (A) y selectividades (B) a diferentes tiempos de reacción usando el material Ni-P/h-ZSM-5.**

De acuerdo con la evolución de las selectividades de los compuestos intermedios de reacción, se puede confirmar que la ruta principal por la cual tiene lugar la conversión catalítica de guayacol sería la de transalquilación. En este caso, se producen dos reacciones paralelas, la formación de veratrol (1) y catecol (3) junto con la formación de metilguayacol (2) y catecol (3). La presencia de selectividades relativamente elevadas de fenol (6) y anisol (5) durante el inicio de la reacción, confirma la formación tanto de catecol (3) como de veratrol (1), pero que, debido a su elevada reactividad, serían rápidamente convertidas a través de reacciones de hidrogenolisis y desmetoxilación respectivamente. Por otro lado, la molécula de metilguayacol (2) presenta una mayor estabilidad debido a la presencia de tres grupos funcionales diferentes y es transformada en ciclohexano a través de una serie de reacciones de desmetoxilación, hidrogenolisis, desmetilación e hidrogenación.

## B) Conclusiones

En este apartado se ha evaluado la actividad catalítica en la reacción HDO de guayacol de los materiales Ni-P/Al-SBA-15, Ni-P/h-ZSM-5 y Co-P/h-ZSM-5 (RED 750). De acuerdo con los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- ✓ Para el soporte h-ZSM-5, la fase Ni<sub>2</sub>P reducida a 650 °C presenta mejores resultados catalíticos que la fase Co<sub>2</sub>P reducida a 750 °C, debido su mayor acidez, lo que favorece la transferencia de electrones desde el Ni hacia el P, y a una mayor resistencia a la desactivación.
- ✓ Empleando el material h-ZSM-5 como soporte se obtienen mayores conversiones de guayacol y se observa una mayor capacidad hidroxigenante en comparación con el Al-SBA-15, debido a la mayor concentración de centros ácidos de naturaleza media-fuerte del material zeolítico, en parte, asociados a centros tipo Brønsted.
- ✓ El sistema catalítico Ni-P/h-ZSM-5 permite alcanzar los valores de conversión de guayacol y el grado de hidroxigenación más elevados, confirmando el efecto sinérgico existente entre la fase Ni<sub>2</sub>P y el soporte h-ZSM-5. La conversión catalítica de guayacol sobre este material tiene lugar a través de reacciones de transalquilación, tal y como se deduce a partir de la presencia de cantidades importantes de intermedios de reacción como metilguayacol, fenol y anisol.
- ✓ Las reacciones de HDO de guayacol se llevaron a cabo utilizando unas condiciones de reacción más severas (mayor temperatura y cantidad de catalizador), en comparación con la reacción HDO de fenol, puesto que dicha molécula es más refractaria y con mayor potencial de provocar desactivación del catalizador. Bajo estas condiciones, se han alcanzado valores de conversión y de eficiencias de HDO muy elevados con el catalizador Ni-P/h-ZSM-5.

Atendiendo a estas últimas observaciones, el catalizador que presentó las características físico-químicas, estructurales e interacciones metal-soporte más adecuadas, y con ello los mejores resultados catalíticos desde el punto de vista de la conversión y del grado de hidroxigenación de compuestos modelo fue el material Ni-P/h-ZSM-5. Por este motivo, se seleccionó este catalizador para ser investigado con mayor profundidad, tal como se describe en el siguiente capítulo de la presente memoria.

### 5.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA CATALÍTICO Ni-P/h-ZSM-5

Hasta el momento, se ha comprobado que el catalizador más activo y prometedor en la reacción de hidrodesoxigenación de compuestos modelo del bio-oil de pirólisis es el constituido por la fase Ni<sub>2</sub>P soportada sobre h-ZSM-5 (Ni-P/h-ZSM-5). Pese a su elevada actividad catalítica, este material presenta una serie de características susceptibles de ser mejoradas, como por ejemplo una dispersión heterogénea de partículas de Ni<sub>2</sub>P con un elevado tamaño medio. Por ello, en la siguiente etapa de esta investigación se llevaron a cabo modificaciones en la síntesis del catalizador con el objetivo de mejorar tanto la dispersión como otra serie de propiedades físico-químicas como la acidez. Estas modificaciones se han focalizado en dos líneas principales:

- i. Usar etanol como co-disolvente durante el proceso de impregnación para mejorar la dispersión de la fase Ni<sub>2</sub>P sobre el material h-ZSM-5.
- ii. Variar la concentración de la fase Ni<sub>2</sub>P para estudiar el efecto que produce tanto en las propiedades físico-químicas (dispersión y acidez) como en la actividad catalítica.

#### 5.2.1. Estudio de la utilización de etanol como co-disolvente

Como se ha comentado previamente, las partículas de Ni<sub>2</sub>P depositadas sobre el soporte h-ZSM-5 presentan un tamaño medio bastante elevado, así como una dispersión heterogénea. Una mejora en la dispersión de estas nanopartículas de fosforo de níquel sobre la superficie de la zeolita puede aumentar la cantidad de centros activos accesibles, lo que afectará al comportamiento catalítico de este material.

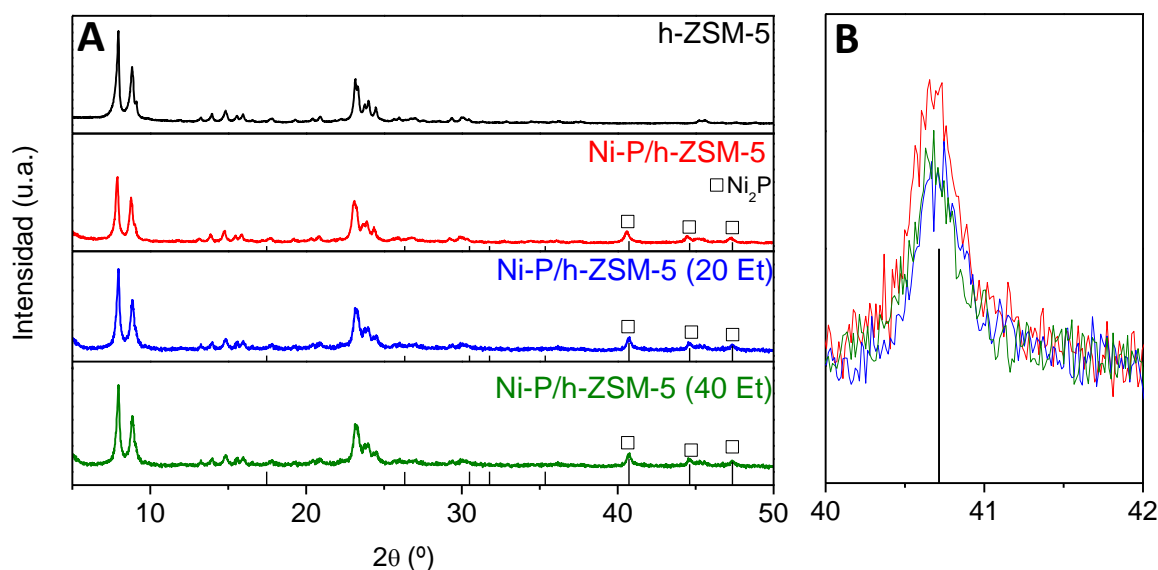
Para mejorar la dispersión es necesario aumentar las interacciones existentes entre el soporte y el precursor de la fase activa. No obstante, debe tenerse en cuenta que ello conlleva una disminución del tamaño de partícula de dicha fase así como una menor reducibilidad. Otro factor a tener en cuenta es la concentración, distribución y naturaleza de los grupos hidroxilo (silanoles) presentes en la superficie del soporte utilizado, ya que pueden tener un papel importante como centros de interacción con el precursor del fosforo metálico. En este sentido, la concentración de estos grupos hidroxilo puede modularse mediante pretratamientos con disolventes orgánicos, los cuales pueden mejorar tanto la dispersión como la reducibilidad de la fase activa incorporada<sup>191</sup>. En el presente apartado se tratará de modular la concentración de dichos grupos hidroxilo mediante el uso de etanol como co-disolvente durante el proceso de impregnación.



Durante la preparación de los catalizadores presentados en los apartados anteriores, la incorporación de los distintos fosfuros metálicos se realizó mediante el método de impregnación húmeda en el cual los precursores de Ni y P se disolvían en una pequeña cantidad de agua antes de su adición sobre el soporte. Con objeto de mejorar la dispersión de la fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  se modificó el medio en el cual se disuelven los precursores de Ni y P mediante la incorporación de distintas concentraciones de etanol en el mismo, empleando porcentajes del 20 y 40 % en volumen. Los materiales obtenidos se denominaron Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et), donde el valor entre paréntesis hace referencia a la concentración de etanol (% vol.). Ambos sistemas catalíticos se caracterizaron y compararon con el material Ni-P/h-ZSM-5 preparado mediante el procedimiento convencional, así como con la zeolita h-ZSM-5. La actividad catalítica de estos dos nuevos materiales se evaluó en la reacción HDO de la molécula de guayacol a 260 °C y 40 bar de presión de hidrógeno.

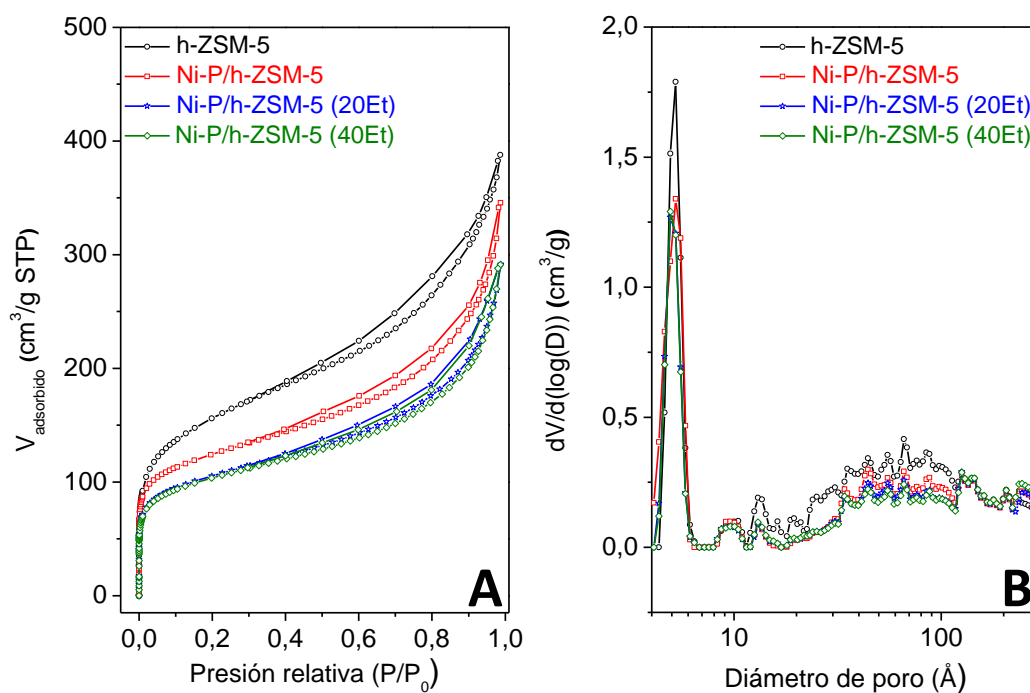
### A) Caracterización de los catalizadores

En la Figura 5.38.A se recogen los difractogramas a alto ángulo, tanto de la zeolita h-ZSM-5 de partida como de los distintos materiales basados en fosfuros de níquel soportados. Se puede comprobar que la incorporación del fosfuro de níquel usando distintas cantidades de etanol en el medio de impregnación no afecta ni a la estructura ni a la cristalinidad del material zeolítico, pudiéndose observar en cada uno de los materiales soportados los picos de difracción característicos de la estructura MFI. Asimismo se comprobó que la fase de fosfuro obtenida fue  $\text{Ni}_2\text{P}$  en todos los casos. No obstante, al ampliar la región de ángulos de difracción entre 40 y 42 °, puede apreciarse un ligero descenso en la intensidad de la principal reflexión de la fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ , así como un ensanchamiento de la anchura a media altura del pico, indicativo de la formación de cristales más pequeños y/o de una disminución en el grado de cristalinidad de dichas partículas.



**Figura 5.38. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: análisis de DRX a alto ángulo (A) y ampliación de la región 40-42 ° (B).**

En la Figura 5.39 se recogen las isotermas de adsorción-desorción de Ar (87 K), además de sus correspondientes distribuciones de tamaño de poro obtenidas aplicando el método NL-DFT. No se aprecian diferencias significativas en la forma de la isoterma al modificar el medio de impregnación, presentando siempre un aspecto intermedio entre las isotermas tipo I y tipo IV, lo que denota la presencia tanto de micro como de mesoporos.



**Figura 5.39. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A) y distribución de tamaños de poro empleando el método NL-DFT (B).**

No obstante, puede observarse que el uso de etanol como co-disolvente en el medio de impregnación provoca una reducción de la capacidad de adsorción de Ar con respecto al material Ni-P/h-ZSM-5 sintetizado con agua. Esta misma tendencia puede comprobarse en la Tabla 5.5, en la cual se recogen las propiedades texturales tanto de la zeolita h-ZSM-5 como de los materiales basados en fosfuros de níquel soportados. Así pues, esta disminución de la capacidad de adsorción se traduce en un descenso de los parámetros texturales, especialmente de las superficies mesoporosa y microporosa, y del volumen de poro asociado a ambos sistemas porosos. Esta reducción de las propiedades texturales se ve acentuada con el aumento de la cantidad de etanol usada como co-disolvente, lo que puede sugerir una mejora de la dispersión de la fase Ni<sub>2</sub>P sobre la zeolita h-ZSM-5.

Tal y como se muestra en la Figura 5.39.B, los perfiles de distribución de tamaños de poro de los sistemas catalíticos Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) presentan una apariencia similar a la del Ni-P/h-ZSM-5, con una reducción importante de la superficie mesoporosa adicional con respecto a la zeolita de porosidad jerarquizada, siendo significativa la pérdida de adsorción en poros con tamaños entre 20 y 30 Å.

**Tabla 5.5. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: propiedades texturales.**

Catalizador	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{MESO+EXT}^b$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{MICRO}^b$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{MICRO}^b$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{MESO+EXT}^b$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
h-ZSM-5	490	243	247	0,147	0,321
Ni-P/h-ZSM-5	390	132	259	0,154	0,246
Ni-P/h-ZSM-5 (20Et)	331	120	211	0,126	0,202
Ni-P/h-ZSM-5 (40Et)	326	118	208	0,124	0,199

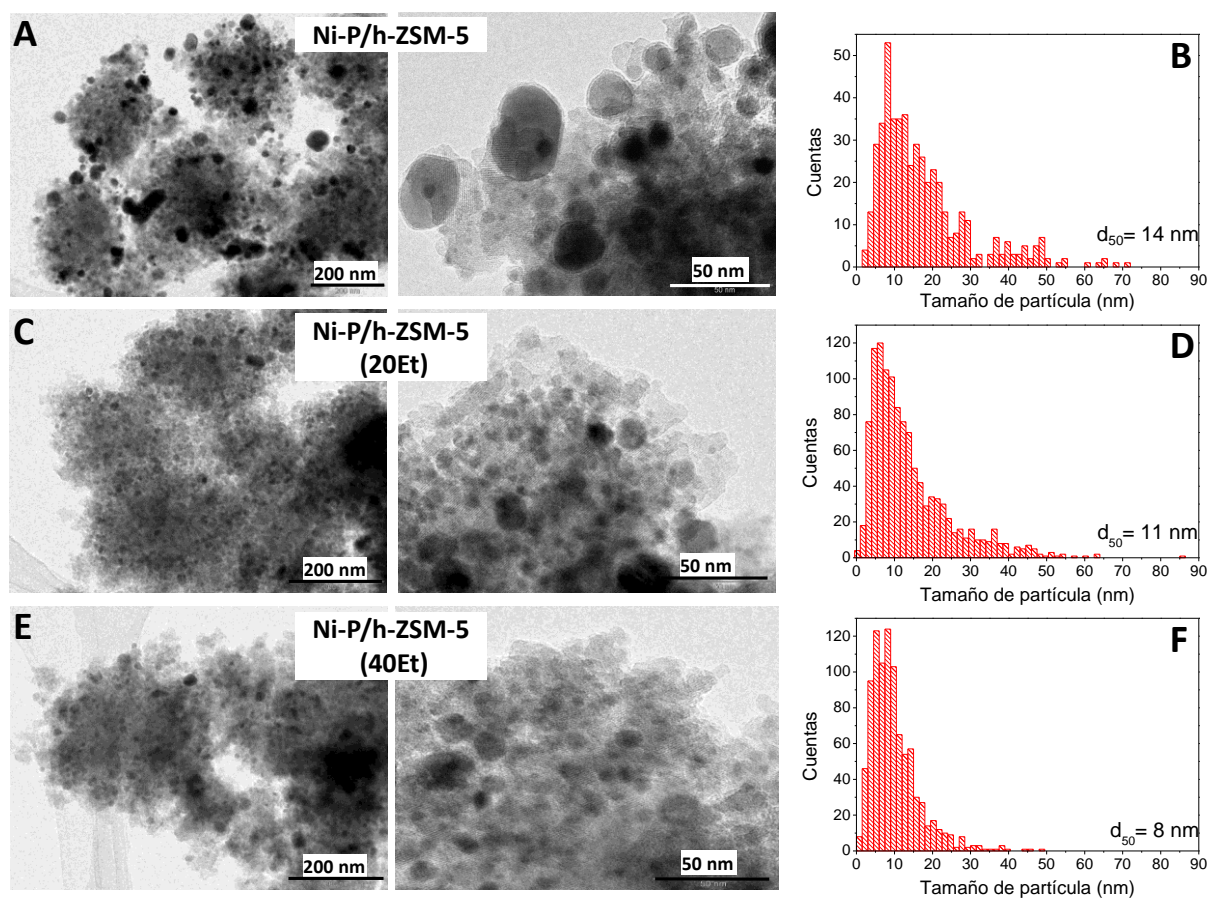
<sup>a</sup> Superficie específica calculada por el método BET.

<sup>b</sup> Valores calculados aplicando el método NL-DFT a las isothermas de adsorción-desorción de Ar.

En la Figura 5.40 se recogen una serie de imágenes TEM de los materiales soportados objeto de estudio. Asimismo, se incluyen los histogramas de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas a partir de todas las imágenes TEM realizadas para cada material. A mayores aumentos, pueden distinguirse los planos cristalinos de la zeolita en todos los casos. Por otro lado, queda patente la eficacia de la modificación del disolvente de impregnación en la mejora de la dispersión de las partículas de Ni<sub>2</sub>P, puesto que apenas se aprecian partículas y/o agregados de gran tamaño, sino que se obtiene una gran homogeneidad con partículas de Ni<sub>2</sub>P dispersas a lo largo de todo el soporte.

Como se puede observar en los histogramas representados en la Figura 5.40 (B, D y F), un aumento de la cantidad de etanol en el medio de impregnación provoca un desplazamiento del tamaño medio de

partícula desde 14 nm hasta 8 nm. Además se produce un claro estrechamiento en las distribuciones de tamaños, indicativo de una mejora en la dispersión sobre el material zeolítico.



**Figura 5.40. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: imágenes TEM y distribución de tamaño de partícula.**

Mediante desorción térmica programada de  $H_2$  se cuantificó la cantidad de hidrógeno adsorbido químicamente en cada uno de los materiales sintetizados, con el fin de determinar el grado de dispersión de la fase activa. Los valores resultantes se encuentran recogidos en la Tabla 5.6 y han sido expresados como porcentaje de la superficie del soporte que se encuentra ocupada por las partículas del níquel, en este caso formando parte del fosforo. Como cabría esperar, se corrobora que el uso de etanol como co-disolvente lleva consigo un importante aumento de la dispersión de las partículas de  $Ni_2P$  sobre la superficie de la zeolita h-ZSM-5, la cual aumenta desde un 4,57 % (sin etanol) hasta un 7,31 % (40 % etanol).

**Tabla 5.6. Estudio del uso del etanol como co-disolvente: composición química obtenida mediante ICP-OES y dispersión de la fase activa calculada a partir de H<sub>2</sub>-TPD.**

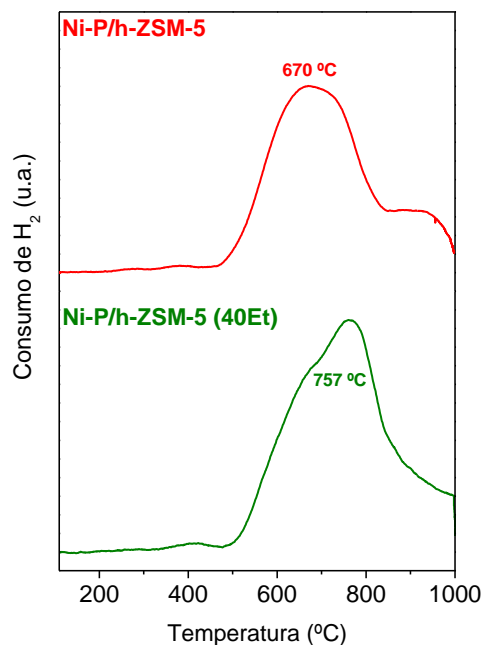
Catalizador	Níquel (%p/p)	Fósforo (%p/p)	Ratio Me/P	D (%)
h-ZSM-5	-	-	-	-
Ni-P/h-ZSM-5	9,9	3,9	1,34	4,57
Ni-P/h-ZSM-5 (20Et)	9,9	4,2	1,25	5,53
Ni-P/h-ZSM-5 (40Et)	9,7	4,1	1,27	7,31

Como se ha manifestado hasta el momento, el uso de etanol como co-disolvente durante el proceso de impregnación parece inhibir la formación de aglomerados de partículas de fosforo de níquel asociada a los procesos de calcinación y reducción de los precursores de dicha especie, lo que conduce a un menor tamaño de partícula y una dispersión homogénea sobre el soporte zeolítico. Este efecto fue detectado con anterioridad por Ho y col<sup>192</sup>, quienes llevaron a cabo la impregnación de partículas de Co sobre la superficie de una sílice amorfa (SiO<sub>2</sub>). Primeramente, realizaron la impregnación del soporte con una disolución de etanol que no contenía el precursor de la fase activa y en el material resultante detectaron, mediante espectroscopía infrarroja, la presencia de bandas asociadas al enlace C-H. Estas bandas se atribuyeron a la formación de grupos etóxido sobre la superficie del soporte (Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) como resultado de la interacción entre el etanol y los grupos siloxano. La eliminación de estos grupos etóxido tenía lugar tras calcinar la muestra a temperaturas mayores de 500 °C. Posteriormente, repitieron el mismo proceso pero añadiendo cobalto y apreciaron las mismas bandas con una intensidad menor. Además, al emplear etanol en lugar de agua también obtuvieron una mejora en la dispersión. Por lo tanto, concluyeron que la presencia de grupos etóxido en la superficie de la sílice y/o en la superficie de las especies de cobalto puede evitar la sinterización de partículas por interferencia física durante el proceso de calcinación (descomposición de los nitratos). En este mismo sentido, Zhang y col.<sup>191</sup> indicaron la existencia de dos tipos de grupos silanoles (SiOH) en la superficie de cualquier material de matriz silícea: grupos SiOH unidos por puentes de hidrógeno y grupos SiOH aislados (no unidos mediante puentes de hidrógeno). Además plantearon que cuando las especies metálicas, níquel en este caso, interaccionan con los grupos SiOH unidos por puentes de hidrógeno se suelen obtener partículas de mayor tamaño. Sin embargo, si estas especies interaccionan con los grupos SiOH aislados se favorece la formación de partículas de menor tamaño. Atendiendo a este efecto, dichos autores propusieron que el uso de alcoholes aumenta la proporción de grupos silanoles aislados en la superficie silícea o dificulta la reactividad de las especies metálicas con los silanoles unidos por puentes de hidrógeno contribuyendo a la formación de partículas de menor tamaño.

Además, cabe la posibilidad de que el etanol no sólo reaccione con los grupos silanoles superficiales, sino que también interaccione, parcialmente, con las especies de níquel formando el correspondiente alcóxido y que sea ésta la especie que se esté incorporando. Teniendo en cuenta estos fenómenos y la temperatura tan alta a la que se estima la eliminación de los grupos etóxido, la presencia de estos grupos alcóxido puede dificultar el proceso de aglomeración de las especies de níquel, interfiriendo físicamente durante el proceso de calcinación. Este hecho explica la formación de partículas de menor tamaño y, por consiguiente, pone de manifiesto una mayor interacción de éstas con el soporte, lo que impide su posterior sinterización durante el proceso de reducción<sup>192</sup>.

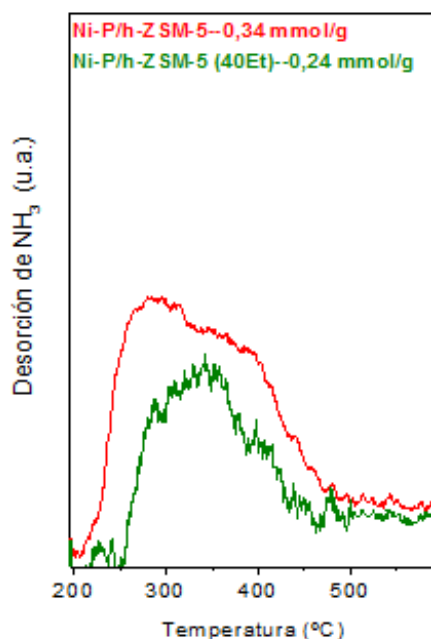
En la Tabla 5.6 se recogen también los contenidos tanto en Ni como en P para cada uno de los sistemas catalíticos, obtenidos a partir del análisis ICP-OES. En ella, se puede observar que los valores de carga metálica, al utilizar como medio de impregnación solo agua o agua-etanol, son muy semejantes entre sí y próximos al valor nominal empleado en la síntesis (10 % p/p.). Además, los ratios molares Me/P son muy similares, poniendo de manifiesto que todos los materiales basados en Ni<sub>2</sub>P presentan una proporción similar de especies de fósforo en su superficie.

En la Figura 5.41 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) obtenidos al llevar a cabo los ensayos de TPR con hidrógeno. El material Ni-P/h-ZSM-5 sintetizado con agua como disolvente de impregnación, como ya se ha comentado en apartados anteriores, exhibe una señal principal de consumo de H<sub>2</sub> a 670 °C que se atribuye a la reducción simultánea de los precursores de níquel y fósforo. Además, muestra una pequeña señal a temperaturas cercanas a 945 °C, que se encuentra asociada con la reducción de especies de Ni<sub>2</sub>P con una mayor interacción con el soporte. Por otro lado, el catalizador Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) presenta también una única señal de consumo de H<sub>2</sub> pero desplazada hacia mayores temperaturas (750 °C), lo que indica una mayor interacción entre las partículas de fase activa y el soporte. Además dicha señal parece ser la contribución de dos picos localizados a diferentes temperaturas. El hombro localizado a menores temperaturas se puede asociar con la presencia de partículas de Ni<sub>2</sub>P de un mayor tamaño y con una mayor heterogeneidad. Por otro lado, el pico principal situado a temperaturas más altas presenta una forma más estrecha, lo que corrobora la existencia de partículas de Ni<sub>2</sub>P de un tamaño menor y de una mayor homogeneidad.



**Figura 5.41.** Perfiles de TPR- $H_2$  correspondientes a los materiales Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et).

Por último, en la Figura 5.42 se recogen los perfiles de TPD- $NH_3$  de los catalizadores Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et). Se observa que el uso de etanol como co-disolvente promueve una disminución significativa tanto de los centros ácidos de naturaleza débil-media como media-fuerte, lo que se traduce en una reducción de la acidez total del catalizador desde 0,34 a 0,24 mmol equivalentes de  $NH_3 \cdot g^{-1}$ . El descenso en la proporción de centros ácidos de naturaleza media-fuerte, los cuales, tal y como se ha comentado en apartados anteriores, son intrínsecos a la zeolita h-ZSM-5 de partida, puede estar provocado por el aumento en la dispersión de las partículas de  $Ni_2P$  sobre la superficie del soporte, disminuyendo la accesibilidad a los centros ácidos de la zeolita. Por otro lado, la pérdida de centros ácidos de fortaleza débil-media (entre 200 y 350 °C) se puede atribuir a la mayor temperatura de reducción mostrada por las partículas de  $Ni_2P$  sobre el material Ni-P/h-ZSM-5 (40Et), lo que puede disminuir la proporción de especies completamente reducidas de dicha fase tras realizar el proceso de reducción y, por lo tanto, el número de especies  $Ni^{0+}$ , las cuales aportan parte de los centros ácidos de naturaleza débil-media en este material. Asimismo, dicha pérdida de centros ácidos de naturaleza débil-media también puede estar provocada por un descenso en el grado de cristalinidad de las partículas de  $Ni_2P$ , tal y como se ha expuesto previamente en los análisis de DRX, lo que promueve la presencia de un mayor número de defectos cristalinos en estas partículas.



**Figura 5.42. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> correspondientes a los materiales Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et).**

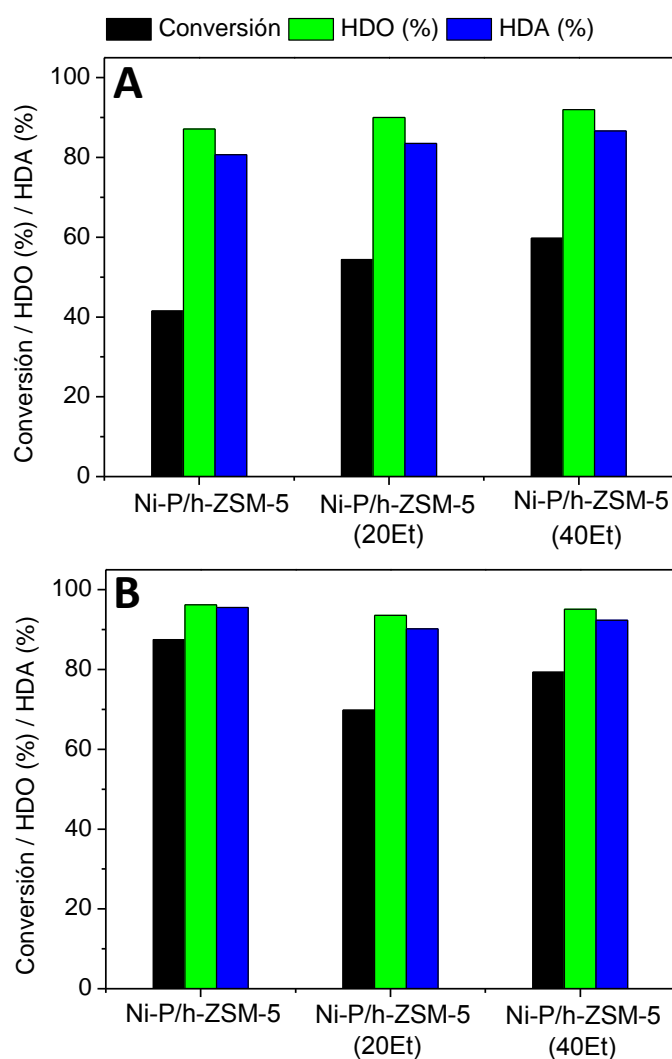
En resumen, a partir de las técnicas de caracterización descritas a lo largo de este apartado se ha demostrado que el uso de etanol como co-disolvente en el proceso de impregnación inhibe la formación de agregados de partículas de Ni<sub>2</sub>P durante los procesos de impregnación, calcinación y reducción, debido a un aumento en la interacción entre los precursores de dicha fase y el soporte zeolítico. Este efecto produce una disminución en el tamaño medio de las partículas de fase activa así como una mayor homogeneidad en su tamaño, lo que se traduce en una mejor dispersión sobre la superficie del soporte. Además dicha interacción provoca un aumento en la temperatura de reducción de los precursores de la fase Ni<sub>2</sub>P. Por el contrario, el uso de etanol produce una disminución en el número de centros ácidos de naturaleza débil-media y media-fuerte.

#### B) Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDO de guayacol

En la Figura 5.43 se recogen tanto los valores de conversión de guayacol como los rendimientos de hidroxigenación e hidroxaromatización para los tres materiales Ni-P/h-ZSM-5 preparados con distintos contenidos en etanol a dos tiempos diferentes de reacción (1 y 2 h). Como se puede observar, la mejora de la dispersión de la fase Ni<sub>2</sub>P, promovida por el uso de etanol como co-disolvente en el medio de impregnación, se traduce en un incremento de la actividad catalítica durante la primera hora de reacción, aumentando la conversión desde un 41 %, cuando sólo se utiliza agua como disolvente, hasta valores de un 54 y un 59 % utilizando un 20 y 40 % vol. de etanol en agua, respectivamente. Del mismo modo, también se produce una



ligera mejora en las selectividades de HDA y HDO, alcanzando valores cercanos al 87 y 92 %, respectivamente, cuando se utilizó la muestra preparada con un 40 % vol. de etanol.



**Figura 5.43. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: conversión de guayacol y eficiencias de HDO y HDA tras 1 h (A) y 2 h (B) de reacción.**

Sin embargo, una vez transcurridas dos horas de reacción (Fig. 5.43.B), la mejora de la dispersión no parece ser tan positiva, ya que, aunque se produce un aumento de la conversión en los tres sistemas catalíticos, este incremento es mucho más drástico en el catalizador Ni-P/h-ZSM-5, lo que puede sugerir un fenómeno de desactivación progresiva en los otros dos materiales preparados usando etanol como co-disolvente. Asimismo, el sistema catalítico preparado usando solo agua como disolvente de impregnación presenta los mayores valores de eficiencia de HDO (%) y eficiencia de HDA (%) tras dos horas de reacción.

Atendiendo a la distribución de productos obtenida para cada uno de los catalizadores tras una hora de reacción (Figura 5.44), se observa que todos ellos presentan una significativa contribución de compuestos intermedios: fenol (5-3 %), anisol (7-4 %), veratrol (2-1 %) y metilguayacol (10-6 %), donde los valores

entre paréntesis hacen referencia al rango de selectividades de cada uno de ellos alcanzado dependiendo del catalizador. Asimismo, el material Ni-P/h-ZSM-5 es el que presenta una mayor proporción de dichos compuestos intermedios, un 23 % en total, poniendo en evidencia una velocidad de conversión de compuestos intermedios más lenta durante la primera hora de reacción debido, probablemente, a la presencia de partículas de Ni<sub>2</sub>P más grandes y con una dispersión más heterogénea. Por consiguiente, tras una hora de reacción, la mejora de las propiedades físico-químicas de los catalizadores Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y Ni-P/h-ZSM-5(40Et) contribuye a una mayor velocidad de conversión de estos compuestos intermedios. Dicha conversión junto con la cantidad de ciclohexano se ven incrementadas al aumentar la proporción de etanol usado como co-disolvente, lo que conlleva a un aumento de la eficiencia de HDO (%).

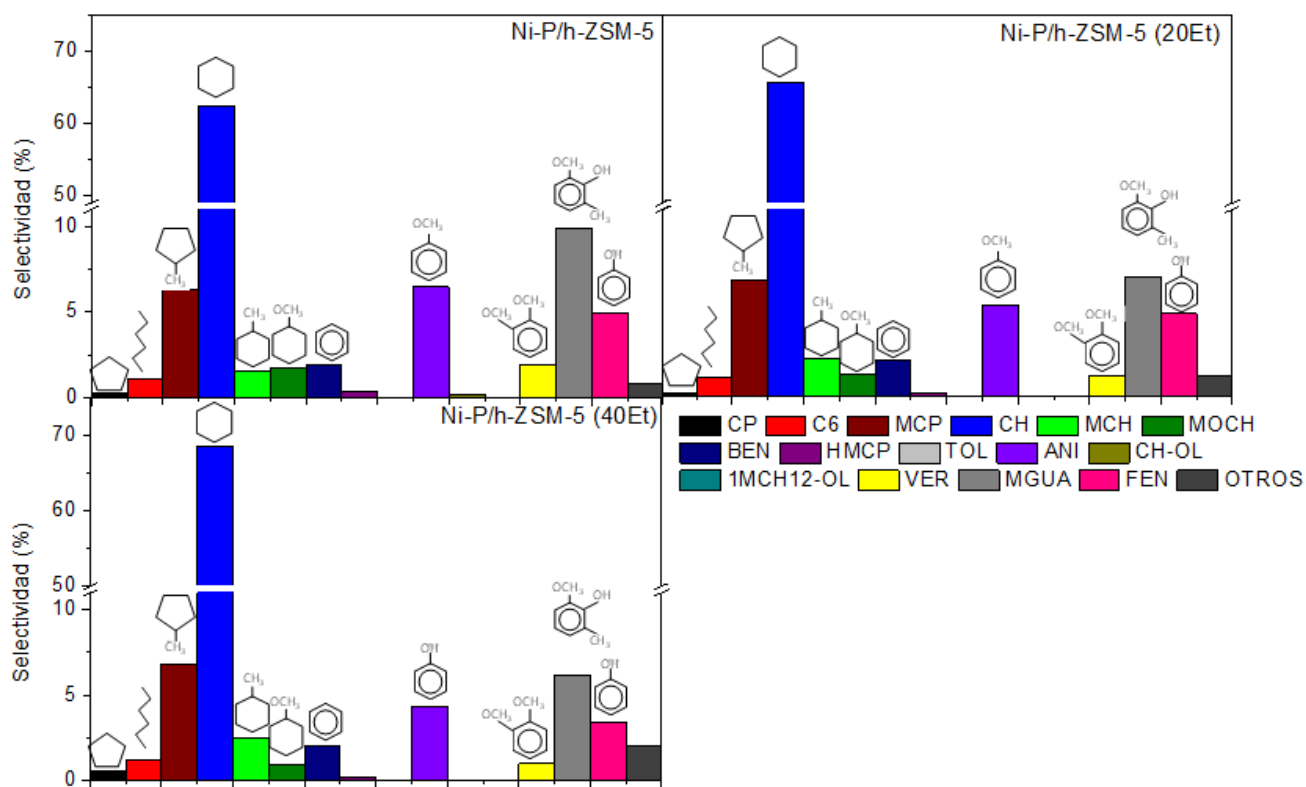
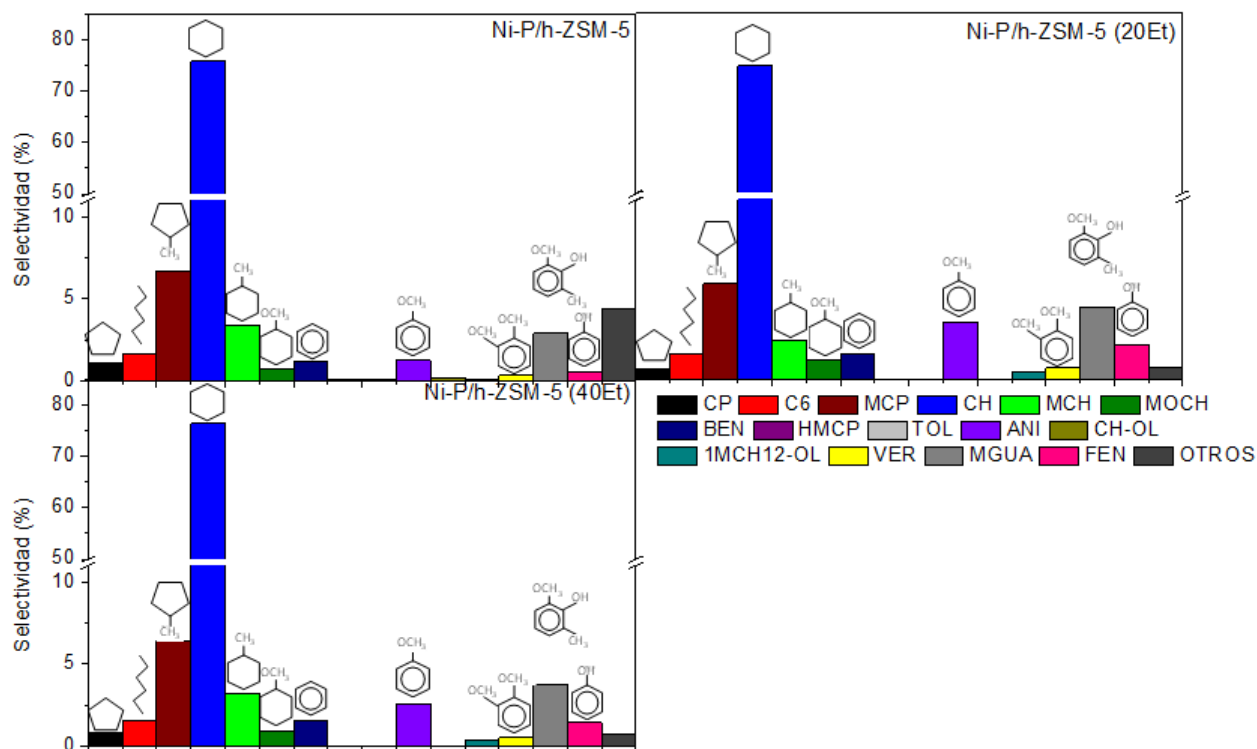


Figura 5.44. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: selectividades (%) alcanzadas en la reacción HDO de guayacol tras 1 h de reacción.

Las distribuciones de productos de reacción obtenidas para cada uno de los sistemas catalíticos, tras dos horas de reacción, se encuentran recogidas en la Figura 5.45. Como cabría esperar, al compararlas con las distribuciones tras una hora de reacción, se produce un incremento en la proporción de compuestos finales desoxigenados e hidrogenados, como ciclohexano, metilciclohexano y metilciclohexano, en detrimento de la presencia de compuestos intermedios oxigenados. No obstante, la selectividad conjunta hacia compuestos intermedios de reacción (anisol, veratrol, metilguayacol y fenol) aumenta en el siguiente orden: Ni-P/h-ZSM-5 (4,9 %). < Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) (8,2 %) < Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) (10,8 %). La mayor

proporción de estos compuestos en los materiales Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) es indicativo de una pérdida de actividad catalítica en estos catalizadores con el tiempo

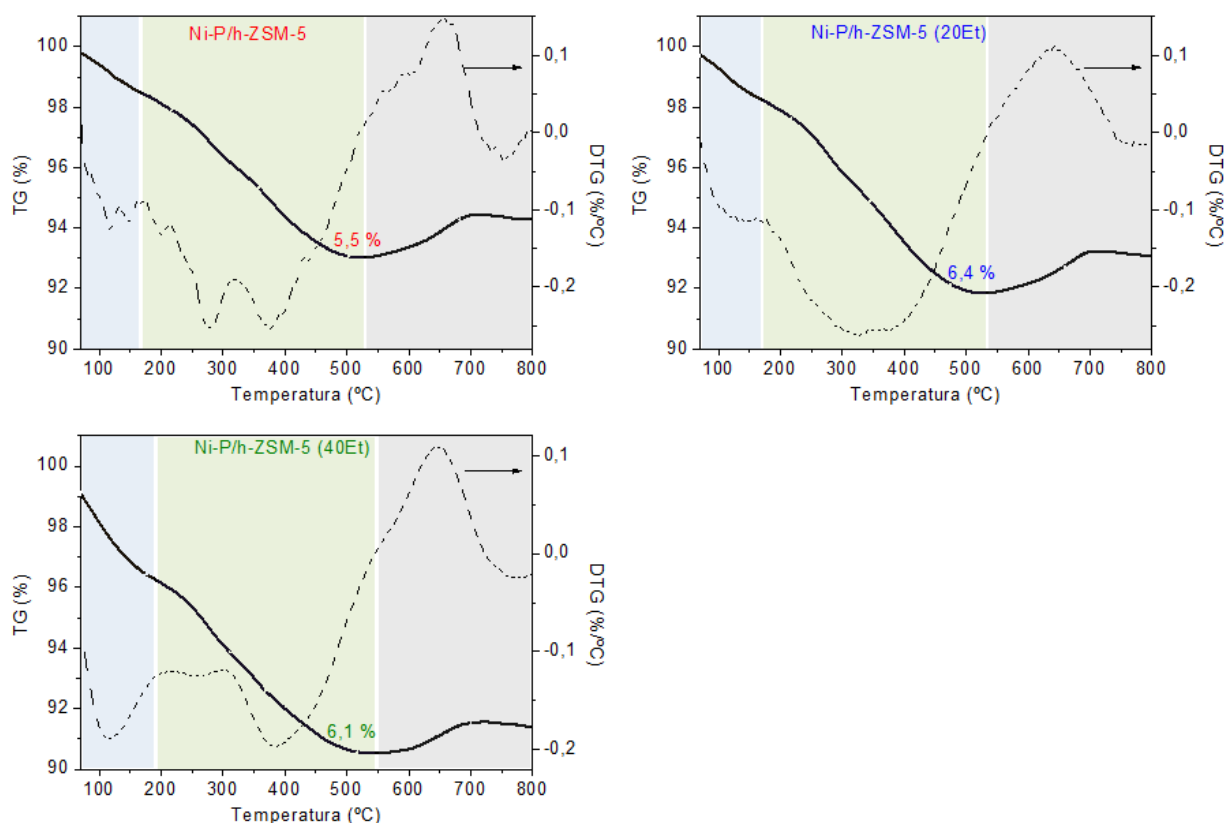


**Figura 5.45. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: selectividades (%) alcanzadas en la reacción HDO de guayacol tras 2 h de reacción.**

La pérdida de actividad catalítica tras dos horas de reacción mostrada por los fosfuros de níquel impregnados usando etanol como co-disolvente puede asociarse a la reducción de la superficie específica de la zeolita, principalmente superficie microporosa, atribuida a la mejora de la dispersión de la fase activa. En este sentido, al aumentar la dispersión, una mayor cantidad de partículas de fosforo de níquel se encuentran bloqueando los canales microporosos, lo que disminuye la accesibilidad a los centros activos de la zeolita por parte de las moléculas tanto de reactivo como de intermedios de reacción. Asimismo, una mayor formación de coque durante la reacción, debido a la elevada tendencia que presenta la molécula de guayacol a participar en procesos de repolimerización<sup>38</sup> y, por lo tanto a la formación de residuos carbonosos sobre el catalizador<sup>64</sup>, puede favorecer dicha desactivación. Estos residuos carbonosos se depositan preferencialmente sobre las partículas de Ni<sub>2</sub>P lo que disminuye su accesibilidad. Por otro lado, dado que un importante número de estas partículas se encuentra bloqueando total o parcialmente los canales microporosos, la formación de coque también puede provocar un descenso en el número de centros activos de la zeolita accesibles.

En este sentido, con el fin de conocer la cantidad de coque formada sobre los materiales Ni-P/h-ZSM-5, Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) tras dos horas de reacción, se analizaron

mediante termogravimetría en aire. Mediante este análisis se evaluó la cantidad de residuos carbonosos (coque) depositados sobre cada uno de estos catalizadores a través de la pérdida de masa sufrida mediante combustión en función de la temperatura. Tanto las curvas de variación de masa (TG) como sus derivadas (DTG) se encuentran representadas en la Figura 5.46.



**Figura 5.46. Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-P/hZSM-5, Ni-P/hZSM-5 (20Et) y Ni-P/hZSM-5 (40Et) usados, tras 2 h de reacción.**

En dicha figura, todos los materiales usados presentan tres etapas de cambio de peso centradas a distintas temperaturas tal y como se puede observar mediante las curvas DTG correspondientes a cada catalizador usado. La primera de ellas, que se encuentra resaltada con color azul, se extiende hasta alrededor de los 180 °C y se atribuye a una pérdida de peso por evaporación de agua u otros compuestos orgánicos volátiles. La segunda etapa, que empieza alrededor de los 200 °C y termina sobre los 525 °C, se debe a la combustión tanto de compuestos orgánicos más pesados como de los posibles residuos carbonos (coque) depositados sobre el catalizador durante la reacción de HDO. La última etapa empieza a partir de los 550 °C y, en este caso, se corresponde a una ganancia de peso, la cual se relaciona con la oxidación de los fosfuros de níquel a fosfatos, puesto que el análisis termogravimétrico se llevó a cabo bajo una atmósfera oxidante. Volviendo a la etapa intermedia, donde se contabilizó la pérdida de peso asociada a los residuos carbonos depositados sobre los catalizadores, se observa que los materiales Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y

Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) usados presentan una pérdida de peso del 6,4 y 6,1 %, respectivamente. Por el contrario, el material Ni-P/h-ZSM-5 usado exhibe una pérdida menor, del 5,5 % p/p. Adicionalmente, se advierte que el mínimo de la curva DTG asociado a residuos carbonos más pesados se encuentra desplazado hacia mayores temperaturas y presenta una mayor anchura en los materiales impregnados utilizando etanol como co-disolvente. Este hecho puede ser indicativo de la presencia de residuos carbonos más pesados y con una mayor interacción con el catalizador, por lo que necesitan una mayor temperatura para ser eliminados. Por consiguiente, la mayor formación de coque sobre los materiales impregnados con etanol, así como la mayor temperatura a la que se produce su combustión, también puede atribuirse como responsable de la pérdida de actividad de estos sistemas tras dos horas de reacción.

### C) Conclusiones

En el presente apartado se ha estudiado el efecto producido al usar etanol como co-disolvente durante el proceso de impregnación de los precursores de la fase Ni<sub>2</sub>P sobre el material h-ZSM-5, tanto desde el punto de vista de las propiedades físico-químicas como de la actividad catalítica. Atendiendo a los resultados anteriormente expuestos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ El uso de etanol como co-disolvente durante el proceso de impregnación inhibe de forma eficaz la formación de agregados de partículas, lo que deriva en una disminución del tamaño medio de partícula desde 14 hasta 8 nm además de un aumento en la homogeneidad de las mismas.
- ✓ A tiempos cortos de reacción (1 h) la presencia de nanopartículas de Ni<sub>2</sub>P más pequeñas y con una dispersión más homogénea se traduce en un incremento en la conversión de guayacol así como en una mejora en los rendimientos tanto hacia HDA como hacia HDO.
- ✓ Los materiales Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) muestran signos de desactivación tras dos horas de reacción, relacionada tanto con la pérdida de superficie microporosa que presentan estos catalizadores como con la formación de una mayor cantidad de coque sobre su superficie.

Atendiendo a estas consideraciones, el material Ni-P/h-ZSM-5, sintetizado a través del método de impregnación húmeda usando solo agua como disolvente, sigue mostrando los resultados catalíticos más prometedores. Por este motivo, los sucesivos estudios se llevarán a cabo usando solo agua como solución de impregnación

### 5.2.2. Modificación de la concentración de fase activa

Dado que, como se ha descrito en el apartado anterior, la mejora de la dispersión al utilizar etanol como co-disolvente de impregnación no produjo el efecto esperado en la actividad catalítica del material Ni-P/h-ZSM-5, se decidió modificar la cantidad de la fase Ni<sub>2</sub>P soportada sobre la zeolita h-ZSM-5 con el fin de estudiar el efecto producido en las propiedades texturales, en las físico-químicas y, finalmente, en la actividad catalítica. Para ello, el material h-ZSM-5 se impregnó con tres cargas diferentes de Ni<sub>2</sub>P: 2,5 %, 5 % y 10 % p/p, a través del método de impregnación húmeda usando solo agua y manteniendo la relación molar Ni/P igual a uno; los catalizadores resultantes se denominaron 2,5Ni-P/h-ZSM-5, 5Ni-P/h-ZSM-5 y 10Ni-P/h-ZSM-5, respectivamente. Su actividad catalítica fue evaluada en la reacción HDO empleando m-cresol como compuesto modelo.

Cabe destacar que, tanto la caracterización de estos materiales, como la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de hidroximetilación de m-cresol, se realizaron durante la estancia predoctoral en los laboratorios pertenecientes al Grupo de Catálisis del “European Bioenergy Research Institute” (EBRI) de la Universidad de Aston, en Birmingham (Reino Unido).

#### A) Caracterización de los catalizadores

Los tres catalizadores zeolíticos con distintas concentraciones de Ni<sub>2</sub>P han sido caracterizados mediante diferentes técnicas con el fin de evaluar cómo influye la variación de la cantidad de fase activa en las propiedades físico-químicas y estructurales.

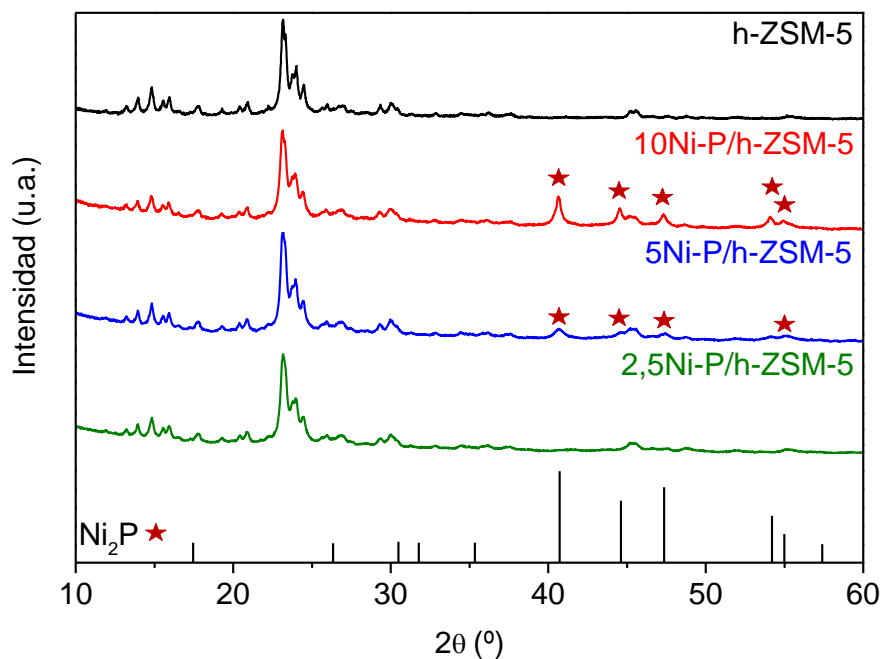
En la Tabla 5.7 se recogen los valores de los porcentajes en peso de níquel y de fósforo incorporados, junto con la relación molar Ni/P, obtenidos mediante el análisis ICP-OES de las muestras en su forma reducida. Teniendo en cuenta que durante el proceso de impregnación se utilizó una ratio molar Ni/P de 1 para promover la formación de la fase Ni<sub>2</sub>P<sup>149</sup>, se observa que al aumentar la carga de fósforo de níquel se produce un incremento en dicha relación molar, lo que indica una mayor proporción de fósforo eliminado durante el proceso de reducción

**Tabla 5.7. Modificación de la concentración de Ni<sub>2</sub>P: composición química obtenida mediante ICP-OES.**

Catalizador	Níquel (%p/p)	Fósforo (%p/p)	Ratio Ni/P
2,5Ni-P/h-ZSM-5	2,89	1,53	1,00
5Ni-P/h-ZSM-5	6,07	2,87	1,11
10Ni-h-ZSM-5	11,13	4,93	1,19

En la Figura 5.47 se muestran los difractogramas de rayos X a alto ángulo tanto del soporte zeolítico calcinado como de los catalizadores preparados con distintas cargas de Ni<sub>2</sub>P, una vez llevadas a cabo las etapas de calcinación y reducción. En dicha figura se observa que tanto el sólido de partida como cada uno de los materiales soportados presentan los picos de difracción asociados a la estructura MFI de la zeolita ZSM-5. Además, dichos picos de difracción son estrechos y no se observa deriva de la línea base que pudiera indicar la presencia de fase amorfa, lo que pone de manifiesto un elevado grado de cristalinidad. Asimismo, no se produce desplazamiento alguno en la señal más intensa de la estructura MFI al incorporar las distintas cargas de Ni<sub>2</sub>P, lo que pone de manifiesto que, a priori, no se ha extraído Al de la red cristalina de la zeolita durante las etapas de calcinación y reducción.

Por otro lado, la disminución de la carga de la fase Ni<sub>2</sub>P lleva consigo una importante pérdida de intensidad en las señales de difracción asociadas a la formación de dicha fase, siendo prácticamente imperceptibles en el material 2,5Ni-P/h-ZSM-5. Este hecho, como es de esperar, se atribuye a un descenso en el número de partículas de fase metálica así como una disminución en su tamaño medio lo que se traduce en una mejora en su dispersión sobre la superficie del soporte, haciendo que dichas partículas sean difíciles de detectar mediante esta técnica.

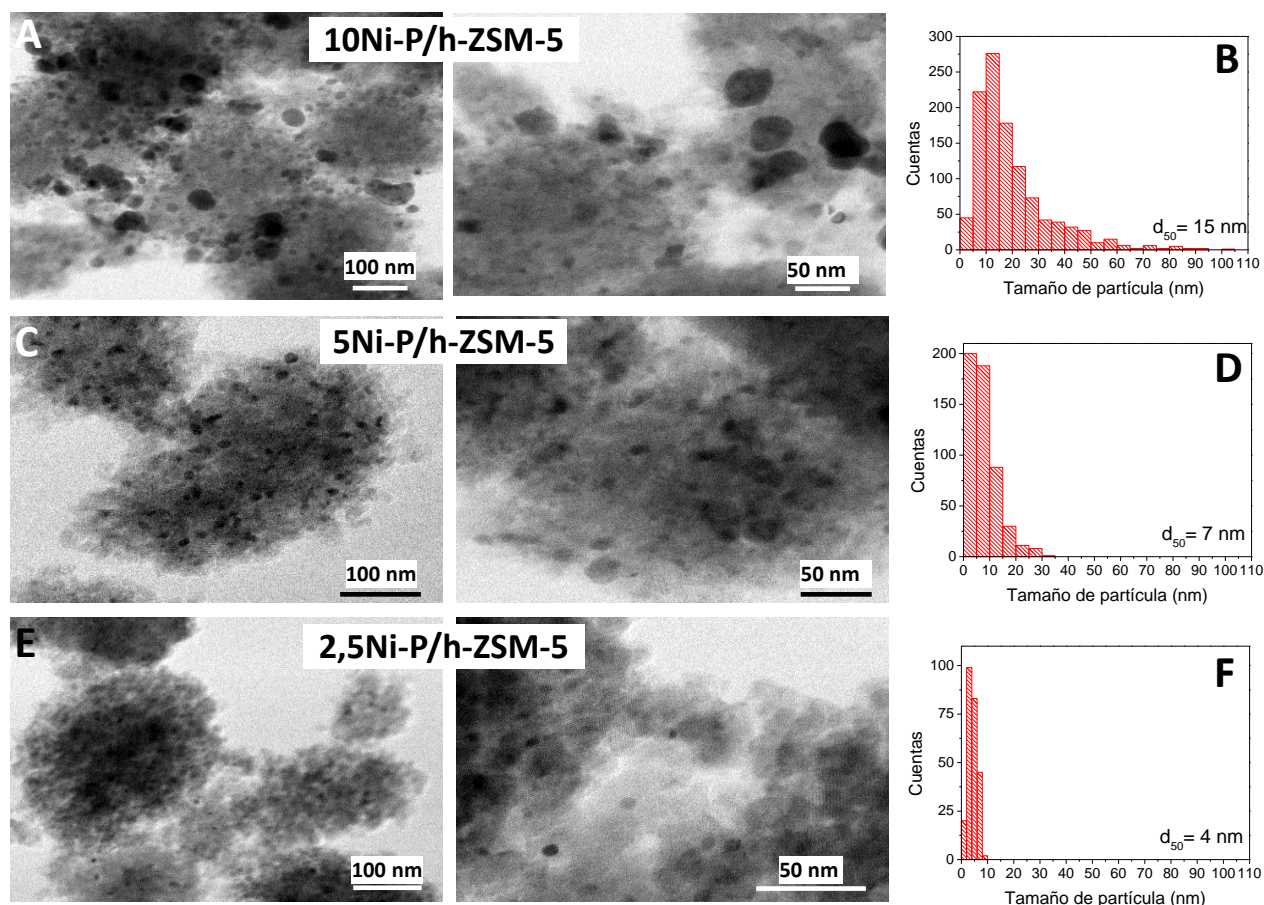


**Figura 5.47. Modificación de la concentración de Ni<sub>2</sub>P: análisis de DRX a alto ángulo.**

En la Figura 5.48 se muestran algunas de las micrográficas obtenidas mediante microscopía de transmisión de electrones de los materiales zeolíticos con diferentes cargas de Ni<sub>2</sub>P. En dichas imágenes se puede observar que al modificar la carga de Ni<sub>2</sub>P desde un 5 a un 2,5 % p/p. se produce un descenso en el número de partículas presentes sobre el soporte. Asimismo, se observa una reducción en el tamaño de las partículas de la fase Ni<sub>2</sub>P junto con una mejora en su dispersión al disminuir la cantidad de fase metálica, siendo el material 2,5Ni-P/h-ZSM-5 el que muestra un mayor grado de dispersión. De igual manera, la tendencia que muestran las partículas de Ni<sub>2</sub>P depositadas sobre el material h-ZSM-5 en formar agregados parece inhibirse al reducir la cantidad de fase activa.

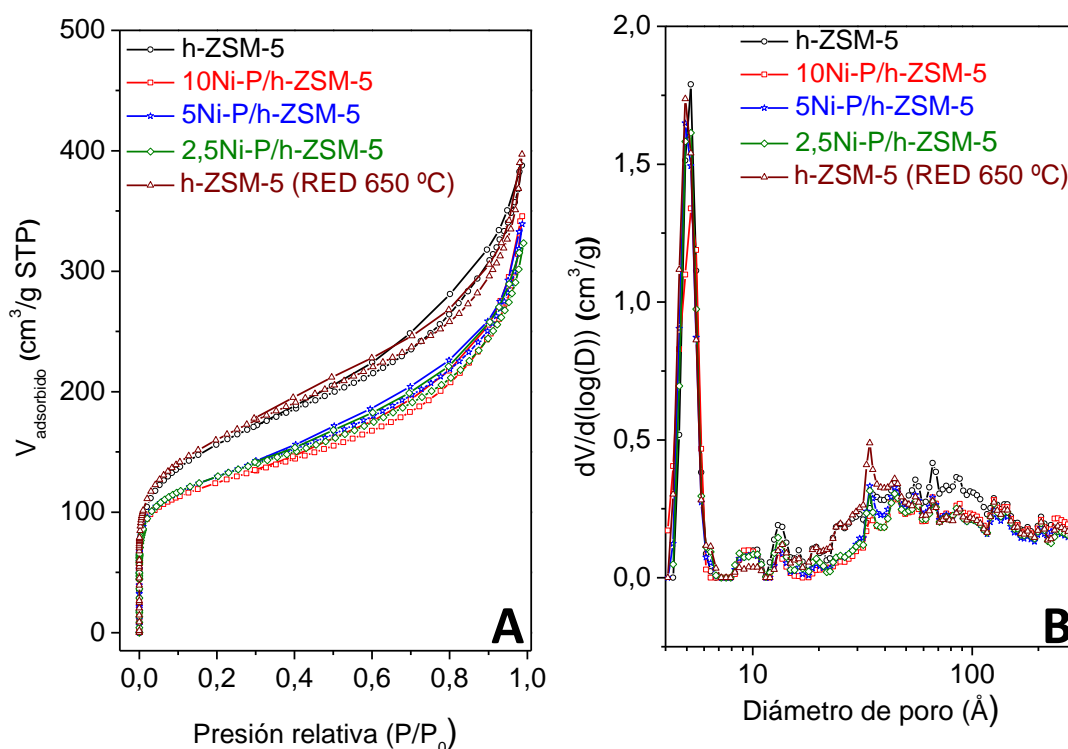
A partir de estas micrográficas TEM se han calculado las distribuciones de tamaño de partícula, las cuales se encuentran recogidas en la Figura 5.48 (B, D y F). En estas distribuciones se observa una reducción del tamaño de partícula medio desde 15 hasta 4 nm, a medida que disminuye la cantidad de Ni<sub>2</sub>P impregnada sobre el soporte zeolítico. Además, una menor carga metálica conduce también a una mayor homogeneidad en el tamaño de dichas partículas, lo que corrobora una mejora en su dispersión.





**Figura 5.48. Modificación de la concentración de  $Ni_2P$ : imágenes TEM (A, C y E) y distribución de tamaño de partícula (B, D y F).**

La Figura 5.49 recoge las isothermas de adsorción-desorción de argón, medidas a 87 K, junto con las distribuciones de tamaño de poro, obtenidas aplicando el método NL-DFT, de los materiales zeolíticos soportados con distintas cargas de  $Ni_2P$ . Se puede observar que la incorporación de la fase activa, independientemente de la carga introducida en el rango evaluado, no produce cambios significativos en la forma de la isoterma respecto del soporte original, manteniendo un aspecto intermedio entre las isothermas tipo I y tipo IV, según la clasificación de la I.U.P.A.C. Por otro lado, el volumen de Ar adsorbido a lo largo de todo el intervalo de presiones relativas ( $P/P_0$ ) se reduce de forma apreciable al llevar a cabo la dispersión de la fase activa, sin embargo apenas se aprecian diferencias entre las tres cargas estudiadas. Esta aparente falta de sensibilidad de la capacidad de adsorción de Ar ante la concentración de  $Ni_2P$  en el soporte quedaría reflejada en las propiedades texturales, tal y como puede apreciarse en la Tabla 5.8. De forma análoga, los tres materiales soportados presentan distribuciones de tamaño de poro (Fig. 5.48.B) muy similares.



**Figura 5.49. Modificación de la concentración de  $Ni_2P$ : isothermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A) y distribución de tamaños de poro empleando el método NL-DFT (B).**

Adicionalmente, en la Fig. 5.49 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de Ar y la distribución de tamaños de poro del material h-ZSM-5 tras ser sometido al tratamiento de reducción a 650 °C. Se observa que dicho tratamiento provoca una pérdida significativa en la superficie mesoporosa, que como se puede observar en la Tabla 5.8, esta acompañado de un aumento tanto en el volumen como en la superficie microporosa. Este efecto se puede atribuir a un incremento en el grado de agregación de las nanounidades cristalinas de la zeolita debido a la elevada temperatura alcanzada durante dicho tratamiento. Dicho fenómeno puede ser una de las causas de la pérdida en la capacidad de adsorción de Ar, principalmente asociada a la superficie mesoporosa, mostrada por los fosfuros de níquel soportados.

Por otro lado, es posible que durante el tratamiento de reducción de los materiales soportados se esté produciendo un fenómeno de “spillover” de hidrógeno, en el cual las moléculas de éste sean disociadas por las partículas de fase activa, existiendo un transporte de átomos de hidrógeno hacia el soporte, favoreciendo aún más la agregación de las nanounidades zeolíticas, lo que se traduce en una disminución de la superficie específica y, en particular, de la mesoporosidad. En este sentido, la disminución del tamaño de partícula junto con la mejora en su dispersión observada al reducir la carga de fase activa puede estar favoreciendo este fenómeno, lo que explica que no se observen diferencias apreciables en la pérdida de capacidad de adsorción de Ar entre los tres materiales soportados.

**Tabla 5.8. Modificación de la concentración de Ni<sub>2</sub>P: propiedades texturales.**

Catalizador	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>MESO+EXT</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>MICRO</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>MICRO</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>MESO+EXT</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
h-ZSM-5	490	243	247	0,147	0,321
h-ZSM-5 (RED 650 °C)	500	226	274	0,163	0,306
10Ni-P/h-ZSM-5	390	132	259	0,154	0,246
5Ni-P/h-ZSM-5	407	146	261	0,156	0,250
2,5Ni-P/h-ZSM-5	407	145	262	0,156	0,228

<sup>a</sup> Superficie específica calculada por el método BET.

<sup>b</sup> Valores calculados aplicando el método NL-DFT a las isothermas de adsorción-desorción de Ar.

Los análisis TPD-NH<sub>3</sub> discutidos en apartados anteriores revelaron que la incorporación de la fase Ni<sub>2</sub>P sobre la zeolita h-ZSM-5 produce una modificación en las propiedades ácidas del soporte. Durante la realización de la estancia predoctoral en el centro de investigación EBRI, en la universidad de Aston, fue posible la utilización de ciertas técnicas de caracterización que permitieron un estudio más detallado de la modificación de las propiedades ácidas tras el proceso de impregnación con Ni<sub>2</sub>P: espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) empleando piridina como molécula sonda y análisis termogravimétrico acoplado a MS previa saturación de la muestra con n-propilamina.

La molécula de piridina ha sido elegida como molécula sonda puesto que al ser una base de naturaleza débil promueve la formación de cationes de piridinio al interactuar con los centros ácidos Brønsted y se enlaza de manera covalente a los centros ácidos Lewis. La interacción de la molécula de piridina con cada uno de estos centros da lugar a diferentes modos de vibración del anillo aromático. Estos modos presentan frecuencias características de vibración, diferentes según el tipo de centro con el que interactúa la piridina, lo que permite el análisis simultáneo de ambos tipos de centros ácidos.

En la Figura 5.50 se recogen los espectros DRIFTS obtenidos para los materiales impregnados con distintas cantidades de fosforo de níquel junto con el material h-ZSM-5 usado como soporte. El espectro DRIFTS de la zeolita h-ZSM-5 presenta 5 bandas localizadas a valores de número de onda de 1446 cm<sup>-1</sup>, 1491 cm<sup>-1</sup>, 1547 cm<sup>-1</sup>, 1598 cm<sup>-1</sup> y 1638 cm<sup>-1</sup>. La banda a 1446 cm<sup>-1</sup> se atribuye a moléculas de piridina enlazadas de manera covalente con centros ácidos tipo Lewis (PyL) generados por los átomos de aluminio o silicio tri-coordinados (≡Al, ≡Si<sup>+</sup>), y/o aluminio extrarede en forma de especies tipo AlO<sup>+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, entre otras<sup>193</sup>. Por otro lado, las señales localizadas a 1547 cm<sup>-1</sup> y 1638 cm<sup>-1</sup> indican la existencia de moléculas de piridina protonadas en forma de cationes de piridinio, lo que se debe a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de la zeolita, capaces de ceder su protón para formar dichos cationes. De este modo,

estas señales revelan la existencia de centros ácidos tipo Brönsted (especies PyB). Cada una de estas dos últimas bandas se relaciona con un tipo de vibración del enlace C=C según la notación de Wilson<sup>194</sup>: la banda a 1547 cm<sup>-1</sup> se corresponde al tipo de vibración  $\nu_{19b}$  y la banda a 1638 cm<sup>-1</sup> se asocia al tipo de vibración  $\nu_{8a}$ . La señal centrada a 1491 cm<sup>-1</sup>, según el estudio publicado por Bezrodna y col.<sup>195</sup>, es considerada como el resultado de la interacción de la molécula de piridina tanto con centros ácidos tipo Brönsted como con tipo Lewis. Por último, la banda centrada a 1598 cm<sup>-1</sup> se atribuye a moléculas de piridina enlazadas por puentes de hidrógeno a grupos hidroxilo localizados en la superficie del material. Esta señal indica una importante concentración tanto de grupos hidroxilo como de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador que no han sido evacuadas durante el proceso previo de acondicionamiento de la muestra a vacío, con una temperatura de 60 °C<sup>196,197</sup>.

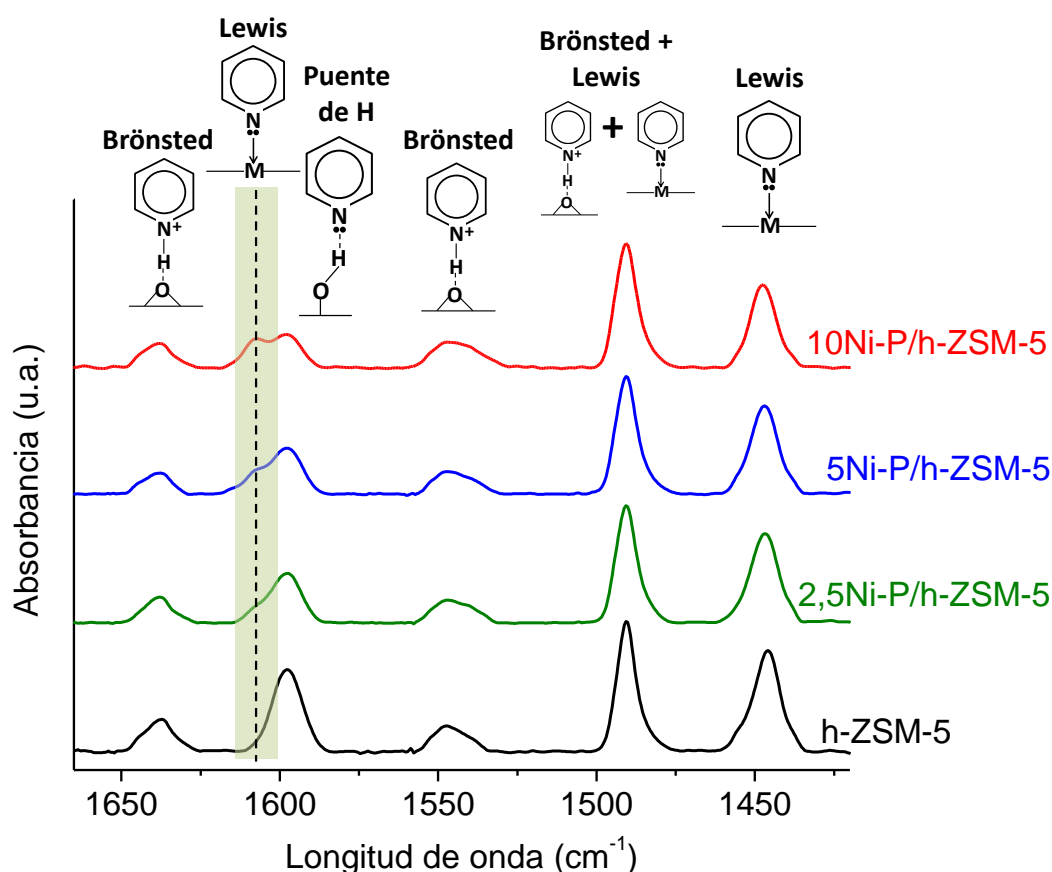


Figura 5.50. Modificación de la concentración de Ni<sub>2</sub>P: espectros DRIFTS en la región de las vibraciones de piridina.

Todas las bandas anteriormente descritas se observan también en los espectros DRIFTS de los materiales impregnados con distintas cantidades de fosforo de níquel, indicando la presencia de centros ácidos tanto tipo Brönsted como tipo Lewis. Es importante destacar que se observa un pequeño desplazamiento de la señal localizada a 1446 cm<sup>-1</sup>, asociada a centros ácidos Lewis y un ensanchamiento en

el pico centrado a  $1547\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a la presencia de centros tipo Brönsted. Estas observaciones indican que la disminución en la accesibilidad a los centros ácidos intrínsecos de la zeolita debido a la incorporación de las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  está siendo parcialmente compensada por la contribución de los centros ácidos, tanto Brönsted como Lewis, que aporta dicha fase activa.

Por otro lado, en los espectros correspondientes a los materiales impregnados se observa una nueva banda centrada a  $1608\text{ cm}^{-1}$ , que se hace más intensa y definida al aumentar la cantidad de fosforo de níquel. Dicha banda se atribuye a la vibración del enlace C=C (tipo  $\nu_{8a}$ ) de la molécula de piridina cuando ésta se encuentra enlazada de manera covalente a centros ácidos tipo Lewis (PyL)<sup>197</sup>. De acuerdo con diferentes estudios<sup>197,198</sup>, estos centros ácidos tipo Lewis presentan una naturaleza más fuerte que los correspondientes a la banda existente a  $1446\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, este nuevo tipo de acidez se asocia a la transferencia de electrones existente desde el átomo de Ni al de P en las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$ , que da lugar a la formación de especies  $\text{Ni}^{\alpha+}$ .

Mediante la realización del análisis termogravimétrico de las muestras saturadas con n-propilamina se pudo confirmar la presencia de este nuevo tipo de acidez Lewis, así como realizar una cuantificación de la acidez total de los catalizadores. Como se ha comentado en el apartado de Materiales y Métodos, al impregnar una muestra con n-propilamina, esta molécula reacciona y se une a los centros ácidos accesibles de dicho material. Posteriormente, al someter dicha muestra a un proceso de calentamiento controlado se produce la liberación de moléculas de propeno, producido por la descomposición de la n-propilamina en dichos centros ácidos. Esta liberación de propeno produce una pérdida de peso proporcional a la acidez del material. Es importante destacar que, al contrario que en los ensayos de desorción térmica de amoníaco, cuanto menor es la temperatura a la que aparece la señal de desorción de propeno, mayor es la fortaleza del centro ácido asociado a dicha señal, puesto que es indicativo de una mayor actividad en la realización de la descomposición de n-propilamina en propeno.

Tanto las curvas de pérdida de peso como las señales correspondientes a la desorción de propeno se encuentran recogidas en la Figura 5.51. Con el fin de conocer la contribución de los centros ácidos de distinta naturaleza en la curva de desorción de propeno, se ha llevado a cabo la deconvolución de cada una de estas curvas. Las señales obtenidas tras la deconvolución se encuentran representadas mediante líneas discontinuas de color naranja. A efectos comparativos se muestra también el análisis termogravimétrico realizado a una muestra de sílice amorfa impregnada con un 10 % p/p. de  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

Tras llevar a cabo la deconvolución de la curva de desorción de propeno obtenida para el soporte h-ZSM-5 se observa claramente la contribución, a dicha curva, de dos picos centrados a 412 y 475 °C. Atendiendo a los trabajos publicados por Gorte<sup>199</sup> y Parker y col.<sup>200</sup>, en los que se evaluó la naturaleza de los centros ácidos presentes en una serie de zeolitas con estructura MFI aplicando esta misma técnica de caracterización, la señal más intensa en la curva de desorción de propeno de la zeolita h-ZSM-5, centrada a 412 °C, se asocia con la presencia de centros ácidos tipo Brönsted, mientras que la señal centrada a 475 °C se atribuye a la existencia de centros ácidos tipo Lewis. En el caso de la zeolita h-ZSM-5 se observa una disminución, con respecto a las zeolitas con estructura MFI, en la relación entre las áreas de las señales correspondientes a los centros ácidos de Brönsted y Lewis. Este efecto se debe al aumento del número de centros ácidos Lewis al llevar a cabo el proceso de jerarquización de dicha zeolita<sup>186</sup>.

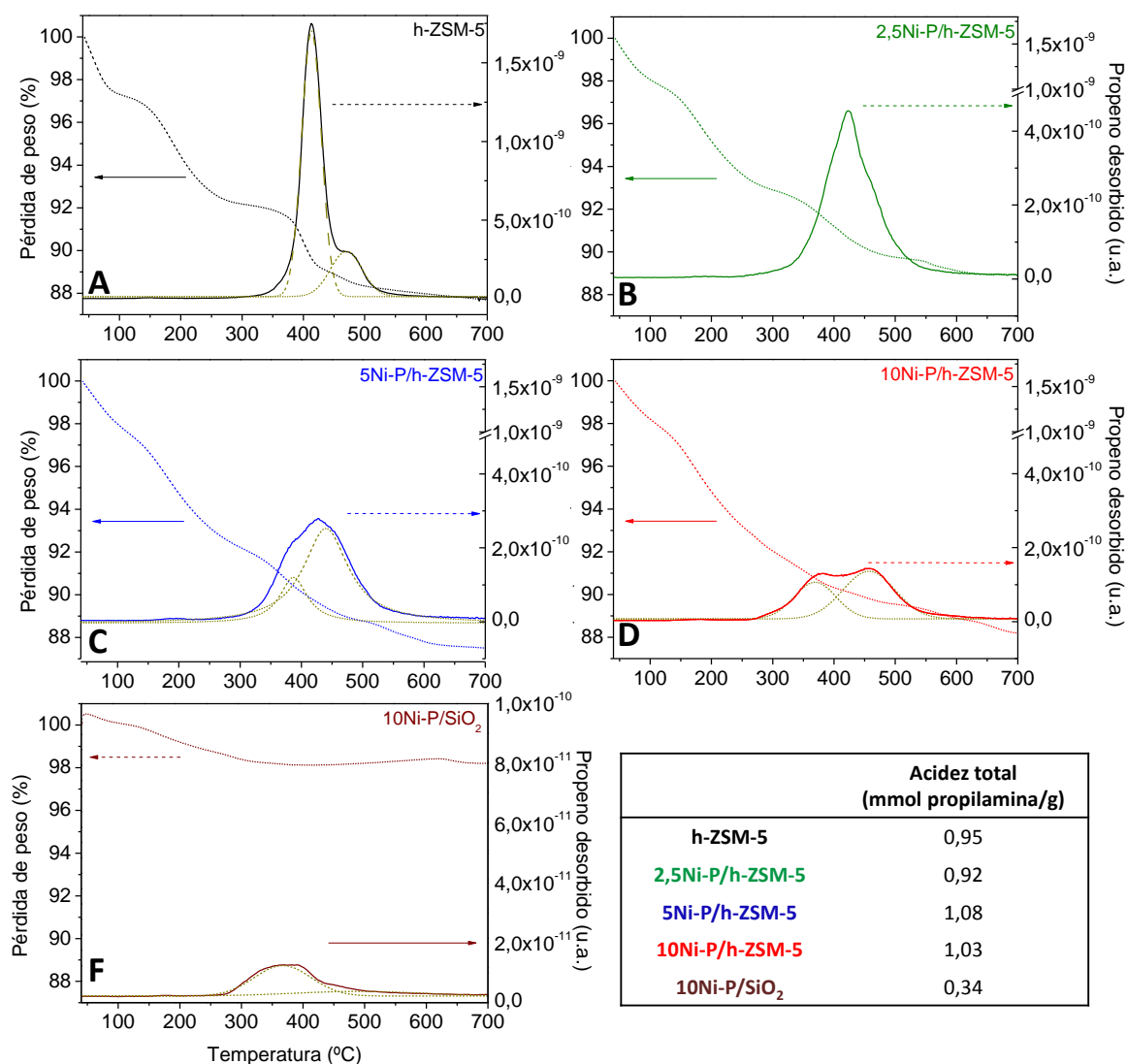


Figura 5.51. Modificación de la concentración de Ni<sub>2</sub>P: análisis termogravimétrico de los materiales saturados con n-propilamina.

Por otro lado, la curva de desorción del material 10Ni-P/SiO<sub>2</sub> presenta un aspecto totalmente diferente a la del soporte h-ZSM-5, mostrando un único pico centrado a menores temperaturas, alrededor de los 375 °C, de una considerable amplitud y con un hombro a altas temperaturas. Asimismo, se advierte una menor pérdida de peso en el rango de temperaturas en las que se produce la desorción de propeno con respecto al material h-ZSM-5 que, como se puede observar en la tabla recogida en la Fig. 5.51, se corresponde a una menor acidez. Al llevar a cabo la deconvolución de la señal de desorción de propeno se observa que dicho hombro es la contribución a éste de una señal de una intensidad muy pequeña. Estos resultados ponen de manifiesto que las partículas de Ni<sub>2</sub>P poseen centros ácidos de una naturaleza diferente a los que contiene el material h-ZSM-5. Por un lado, la señal principal se asocia a los centros ácidos tipo Lewis que origina la presencia de la fase Ni<sub>2</sub>P, tal y como se ha puesto de manifiesto a través de los espectros DRIFTS. No obstante, la existencia de una señal a temperaturas más bajas denota la aparición de otro tipo de centros ácidos de naturaleza diferente, que, probablemente, se correspondan a centros ácidos tipo Brønsted atribuidos a las especies P-OH generadas por la transferencia de electrones desde el átomo de Ni hacia el P en las partículas de Ni<sub>2</sub>P.

Al incorporar un 2,5 % p/p. de Ni<sub>2</sub>P al soporte h-ZSM-5 se produce un cambio significativo en la señal de desorción de propeno de la zeolita. Desaparecen los dos picos centrados a 412 y 475 °C, y se observa la formación de un único pico, localizado a 425 °C, de una anchura superior a la de los dos anteriores. Conforme se aumenta la cantidad de Ni<sub>2</sub>P se observa un desplazamiento de esta señal a temperaturas mayores y una disminución en su intensidad. Este efecto está motivado por el bloqueo parcial tanto de los centros ácidos Brønsted como Lewis de la zeolita por parte de las partículas de Ni<sub>2</sub>P, lo que disminuye la accesibilidad a los mismos.

Por otro lado, al llevar a cabo la deconvolución de las curvas de desorción de propeno obtenidas para los catalizadores 5Ni-P/h-ZSM-5 y 10Ni-P/h-ZSM-5 se advierte la aparición de un nuevo pico de desorción localizado alrededor de los 370 °C, cuya contribución al área total de la señal de desorción de propeno aumenta al incrementar la cantidad de Ni<sub>2</sub>P en el material. Atendiendo a lo observado a través de los espectros DRIFTS, esta señal, al igual que en la curva de desorción del catalizador 10Ni-P/SiO<sub>2</sub>, se atribuye a la acidez aportada por la fase Ni<sub>2</sub>P, principalmente, a los centros ácidos tipo Lewis generados por la presencia de un mayor número de especies Ni<sup>α+</sup>. Dicho pico no se aprecia en el material 2,5Ni-P/h-ZSM-5, pero la mayor anchura que presenta su curva de desorción indica la coexistencia de centros ácidos de distinta fortaleza, entre los cuales pueden encontrarse los aportados por la fase activa.

Por último, aunque las curvas de desorción tanto de la zeolita de partida como de los catalizadores impregnados con  $\text{Ni}_2\text{P}$  son muy diferentes entre ellas, no parece apreciarse una gran diferencia entre los valores de acidez total de dichos materiales. En este sentido, se observa un ligero aumento de la acidez al incrementar la carga de fósforo, siendo este valor bastante similar en los catalizadores con un 5 y un 10 % de  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Estos resultados ponen de manifiesto una contribución a la acidez total del material por parte tanto de las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  como del soporte diferente en cada uno de los catalizadores. Asimismo, el material  $10\text{Ni-P/SiO}_2$  presenta un valor de acidez total menor que el catalizador zeolítico con la misma carga de fósforo de níquel ( $10\text{Ni-P/h-ZSM-5}$ ), poniendo de manifiesto la importante contribución de la acidez aportada por la zeolita a la acidez total del sistema catalítico.

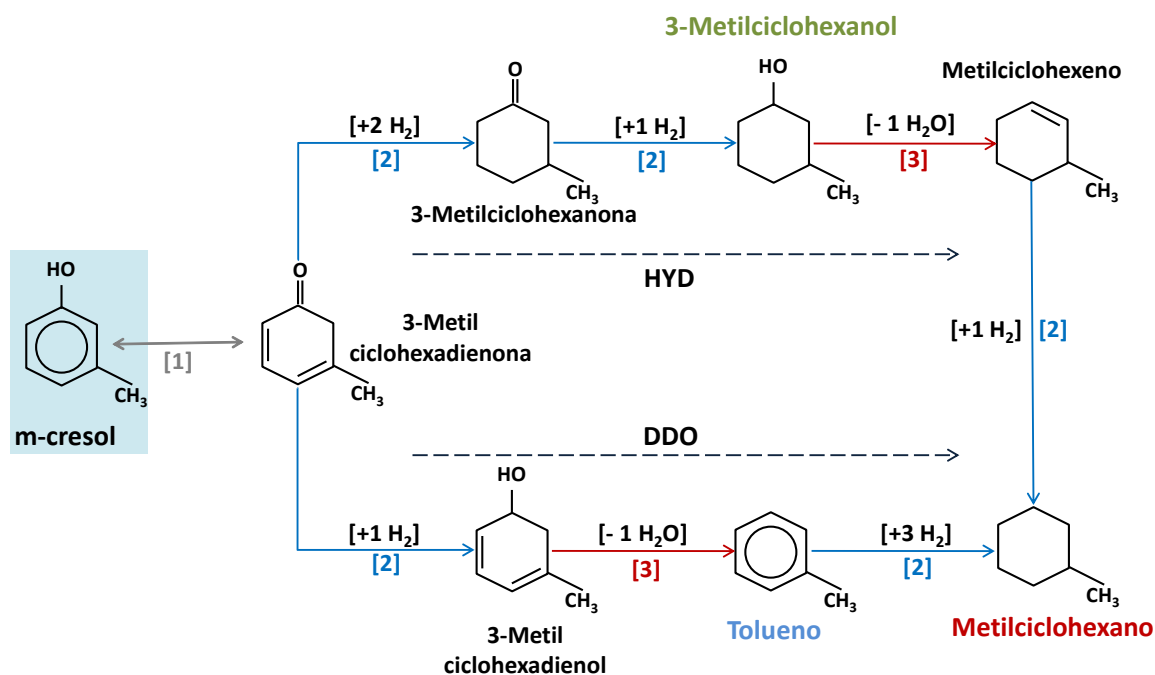
### B) Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDO de m-cresol

Una vez evaluado el efecto producido por la modificación de la carga de  $\text{Ni}_2\text{P}$  en las propiedades físico-químicas y estructurales del sistema catalítico  $\text{Ni-P/h-ZSM-5}$ , se procedió a investigar la actividad de estos materiales en la reacción de hidrodeshidrogenación de la molécula de m-cresol.

Puesto que tanto la caracterización como la evaluación de la actividad catalítica de este grupo de materiales se realizaron en los laboratorios del centro de investigación EBRI en la Universidad de Aston, el sistema de reacción utilizado fue diferente al empleado a lo largo de la presente investigación. No obstante, ambos son reactores discontinuos y poseen unas características muy similares.

En los estudios publicados sobre la reacción de hidrodeshidrogenación de m-cresol<sup>201-203</sup> se han descrito dos rutas de reacción paralelas. Mediante ambas rutas se obtiene metilciclohexano, producto procedente de la completa hidrodeshidrogenación del m-cresol. La primera de ellas es la hidrogenación directa del anillo aromático (Ruta HYD) produciendo 3-metilciclohexanol como compuesto intermedio y obteniéndose metilciclohexano mediante la posterior eliminación del grupo hidroxilo, en forma de agua. La segunda ruta de reacción empieza con la hidrogenólisis directa del enlace C-O (Ruta DDO) produciendo tolueno como compuesto intermedio. Posteriormente, mediante la hidrogenación del anillo aromático presente en esta molécula, tiene lugar la formación de metilciclohexano. En la Figura 5.52 se muestran los caminos de reacción anteriormente propuestos para el proceso de hidrodeshidrogenación de la molécula de m-cresol. Cabe destacar que en esta figura aparecen una serie de compuestos intermedios que, debido a su elevada reactividad e inestabilidad, tienen un periodo de existencia muy corto y, por lo tanto, no han sido detectados en ninguna de las reacciones llevadas a cabo.





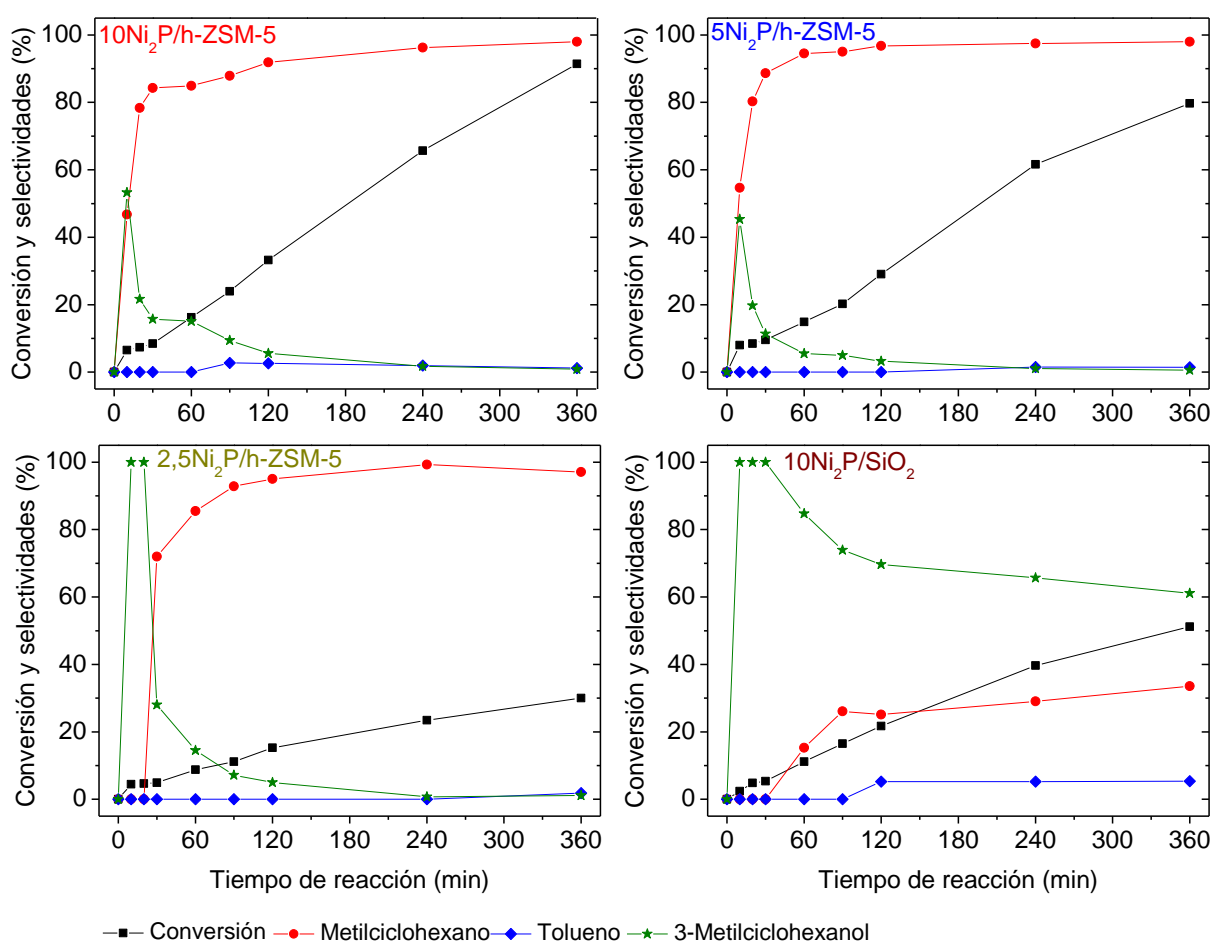
**Figura 5.52.** Vías de reacción en el proceso de HDO de m-cresol: (1) isomerización (2) hidrogenación y (3) deshidratación.

En la Figura 5.53 se recogen los resultados de conversión de m-cresol y selectividades hacia la formación de 3-metilciclohexanol, tolueno y metilciclohexano en función del tiempo, utilizando el sistema catalítico Ni-P/h-ZSM-5 con distintas cargas metálicas de la fase Ni<sub>2</sub>P (2,5, 5 y 10 % p/p.). Adicionalmente, a efectos comparativos, se muestran los resultados obtenidos usando el catalizador 10Ni-P/SiO<sub>2</sub>.

A priori se podría suponer que un aumento en la cantidad de Ni<sub>2</sub>P produjese un incremento de la conversión de m-cresol dado que hay mayor cantidad de fase activa. No obstante, en este caso, dicho incremento no es directamente proporcional a la cantidad de fase activa incorporada en cada material. Como es de esperar, el catalizador 2,5Ni-P/h-ZSM-5 muestra conversiones de m-cresol más bajas durante el transcurso de la reacción. No obstante, es importante destacar que los valores de conversión de los sistemas catalíticos con un 5 y un 10 % de Ni<sub>2</sub>P son similares, sobre todo a tiempos bajos de reacción. La principal diferencia entre estos dos materiales se observa a partir de las 4 h de reacción. Tras dicho instante, en el caso de la zeolita impregnada con un 10 % de Ni<sub>2</sub>P la conversión sigue aumentando de manera lineal hasta un valor del 92 %, mientras que para el catalizador con un 5 % de Ni<sub>2</sub>P, aunque ésta también crece, lo hace de manera más lenta alcanzando un valor final de un 80 %. Tal y como se ha observado en la Fig. 5.51, ambos sistemas catalíticos poseen una acidez similar, no obstante, atendiendo a las curvas de desorción de propeno, la contribución a dicha acidez tanto de las partículas de Ni<sub>2</sub>P como del soporte es diferente. La menor contribución a la acidez total de los centros ácidos aportados por la fase Ni<sub>2</sub>P en el material 5Ni-P/h-ZSM-5

dota a éste de una menor capacidad hidrogenante, que puede ser la principal causa del diferente comportamiento catalítico entre ambos materiales. Por otro lado, es importante destacar que no se aprecian signos de desactivación de estos catalizadores con el tiempo puesto que, en todos los casos, el aumento de la conversión sigue una tendencia prácticamente lineal.

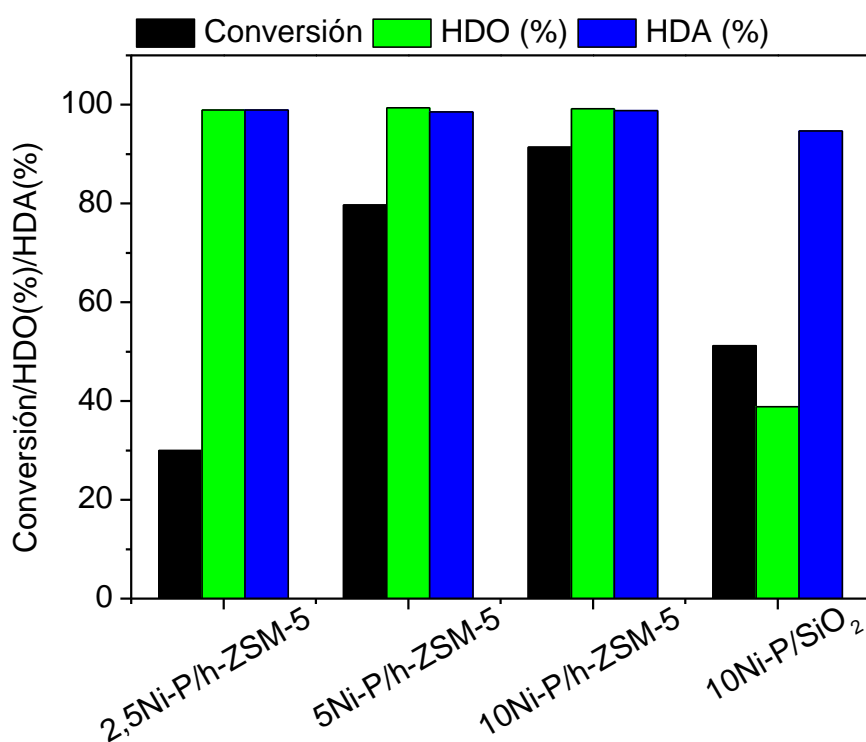
Asimismo, el catalizador 10Ni-P/SiO<sub>2</sub> presenta unos valores de conversión de m-cresol durante el transcurso de la reacción mucho más bajos que los obtenidos con la zeolita h-ZSM-5 impregnada con una carga de fosfuro de níquel similar. Este hecho pone de manifiesto la necesidad de los centros ácidos que aporta el material h-ZSM-5 para obtener una elevada actividad catalítica en la reacción HDO de m-cresol.



**Figura 5.53. Conversión y selectividades (%) alcanzadas en las reacciones HDO de m-cresol.**

Los tres materiales basados en zeolita h-ZSM-5 muestran una tendencia similar en la evolución de las selectividades de los productos de reacción con el tiempo. Así pues, a tiempos cortos de reacción (por debajo de 30 min) el catalizador 2,5Ni-P/h-ZSM-5 exhibe una selectividad del 100 % hacia la formación de 3-metilciclohexanol. Sin embargo, los materiales con un 5 y un 10 % de Ni<sub>2</sub>P muestran una menor selectividad hacia la formación de este compuesto, 45 y 53 % respectivamente, siendo metilciclohexano el

otro compuesto mayoritario en ambos casos. Este hecho se debe a una mayor velocidad de conversión de 3-metilciclohexanol a metilciclohexano al usar estos dos últimos materiales, lo que se traduce en una mayor actividad catalítica al inicio de la reacción. Asimismo, en todos los casos, conforme se incrementa el tiempo de reacción, el metilciclohexano es claramente el producto mayoritario, alcanzando selectividades cercanas al 100 % a partir de las 2 h de reacción, lo que indica eficiencias tanto de HDO como de HDA próximas al 100 % tras las 6 h de reacción, como se puede observar en la Figura 5.54. Estos resultados ponen de manifiesto que, bajo las condiciones de reacción utilizadas y usando estos sistemas catalíticos, la reacción de hidroxigenación de m-cresol ocurre preferentemente a través de la hidrogenación directa del anillo aromático (HYD), siguiendo la siguiente ruta: m-cresol  $\rightarrow$  3-metilciclohexanol  $\rightarrow$  metilciclohexano. Por otro lado, en la reacción catalizada por el material 10Ni-P/SiO<sub>2</sub>, el compuesto 3-metilciclohexanol es el producto mayoritario durante las 6 h de reacción, aunque a partir de los primeros 30 min parte de éste empieza a convertirse en metilciclohexano, obteniéndose un valor final de eficiencia HDO de un 39 %.



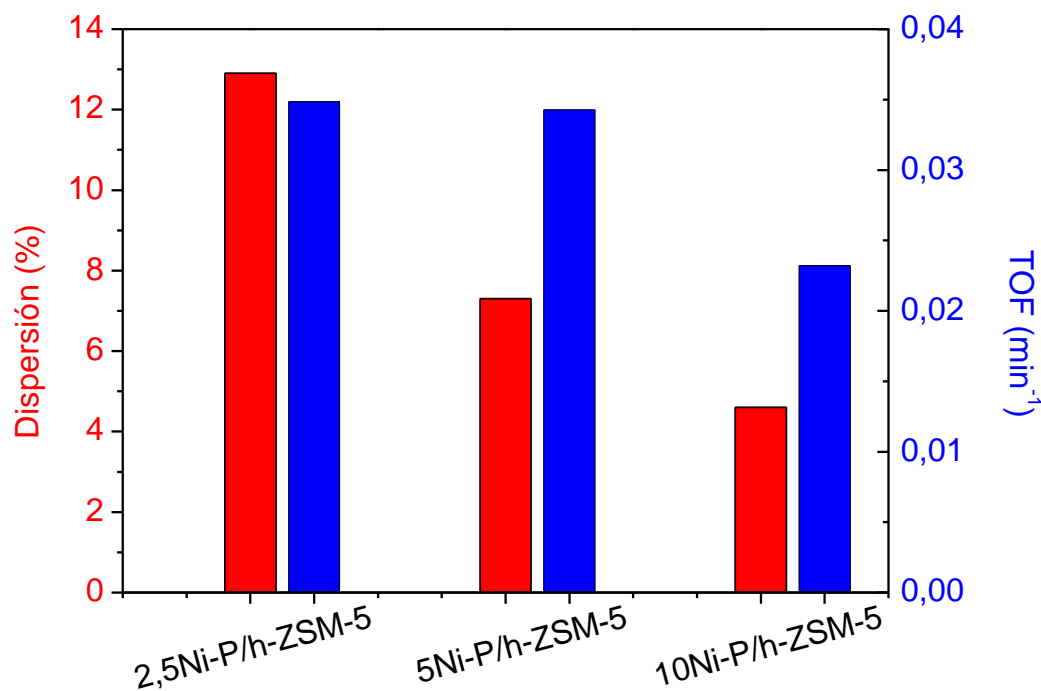
**Figura 5.54. Modificación de la concentración de Ni<sub>2</sub>P: conversión total de m-cresol, grado de HDO (%) y grado de HDA (%) tras 6 h de reacción.**

El hecho de que los centros activos presentes en el catalizador 10Ni-P/SiO<sub>2</sub> sean fundamentalmente los atribuidos a las partículas de Ni<sub>2</sub>P, junto con la elevada concentración de 3-metilciclohexanol a lo largo de la reacción, pone de manifiesto que la primera etapa de la ruta HYD, hidrogenación del m-cresol en 3-metilciclohexanol, se encuentra catalizada por los centros metálicos aportados por dichas partículas. Por lo

tanto, para llevar a cabo la segunda etapa de esta reacción, ruptura del enlace C-O para formar metilciclohexano, es necesaria la presencia de los centros ácidos, tipo Brønsted, que aporta el soporte zeolítico. No obstante, la presencia de metilciclohexano en la reacción catalizada por el sistema 10Ni-P/SiO<sub>2</sub> confirma que al soportar la fase Ni<sub>2</sub>P sobre el material SiO<sub>2</sub> se genera cierta acidez tipo Brønsted, debido a la presencia de grupos P-OH, los cuales también catalizan la ruptura del enlace C-O. Sin embargo, al tratarse de una acidez de naturaleza más débil, que la aportada por la propia zeolita, el valor de eficiencia HDO es el más bajo.

El diferente comportamiento catalítico de la muestra 2,5Ni-P/h-ZSM-5, principalmente en términos de conversión de m-cresol, en comparación con los otros dos catalizadores basados en zeolita h-ZSM-5, está relacionado con la menor carga de fase activa que posee este material, lo que se traduce en una menor capacidad hidrogenante. Por otro lado, la distinta carga de fase activa existente entre los materiales 5Ni-P/h-ZSM-5 y 10Ni-P/h-ZSM-5 no produce una diferencia significativa en la actividad catalítica inicial de ambos catalizadores, tanto en términos de conversión como de selectividad. De hecho, a tiempos cortos de reacción, el sistema 5Ni-P/h-ZSM-5 parece ser más selectivo hacia la formación de metilciclohexano, lo que significa una mayor velocidad de conversión de 3-metilciclohexanol a metilciclohexano. Este hecho se puede atribuir al menor tamaño de partícula de fase activa alcanzada en el material 5Ni-P/h-ZSM-5 y a su mejor dispersión, lo que facilita la accesibilidad de las moléculas tanto de m-cresol como de 3-metilciclohexanol a los centros ácidos de dichas partículas.

Adicionalmente, la actividad catalítica de los materiales zeolíticos impregnados con distintas concentraciones de fosforo de níquel se ha evaluado mediante el cálculo del TOF (“Turnover frequency”). En dicho parámetro se relaciona la velocidad de conversión de m-cresol con la cantidad de fase activa (Ni<sub>2</sub>P) introducida en cada reacción. En la Figura 5.55 se representan tanto los valores de TOF (min<sup>-1</sup>) como los de dispersión, calculados a partir de los ensayos de TPD-H<sub>2</sub>, obtenidos para cada uno de los materiales zeolíticos, con el fin de profundizar en la influencia que tienen tanto el tamaño de partícula como la dispersión de la fase activa sobre la actividad catalítica.



**Figura 5.55. Modificación de la concentración de  $\text{Ni}_2\text{P}$ : dispersión y TOF ( $\text{min}^{-1}$ ).**

En dicha figura se observa un aumento continuo de la dispersión al disminuir la cantidad de fosforo de níquel en el sistema catalítico, lo que concuerda con lo observado anteriormente a través del análisis de DRX, las imágenes TEM y las isothermas de adsorción-desorción de Ar. Este aumento va a acompañado de una disminución del tamaño de partícula, como ya se ha puesto de manifiesto anteriormente. Asimismo, la mejora en la dispersión de la fase activa observada al disminuir la carga de fosforo de níquel desde un 10 hasta un 5 % p/p. provoca un aumento del valor del TOF ( $\text{min}^{-1}$ ) del 150 %, lo que se traduce en un incremento de la actividad catalítica con respecto a la cantidad de fase activa en reacción. Sin embargo, al variar la concentración de fase activa desde un 5 a un 2,5 % p/p. no se observan cambios significativos en los valores del TOF ( $\text{min}^{-1}$ ) y por lo tanto en la actividad catalítica. Estos resultados ponen de manifiesto que existe un efecto positivo en la actividad catalítica al mejorar la dispersión de la fase activa, aunque dicho efecto presenta un límite debido a que el TOF ( $\text{min}^{-1}$ ) se mantiene constante por debajo de un tamaño de partícula de 7 nm (5Ni-P/h-ZSM-5). Este fenómeno puede asociarse a la existencia de un tamaño de partícula de fosforo de níquel óptimo, que se encontraría entre 4 y 7 nm, por debajo del cual la capacidad hidrogenante aportada por gramo de fase activa no cambiaría aunque se mejore la dispersión de dichas partículas.

### C) Conclusiones

En este apartado se ha estudiado el efecto que produce variar la concentración de la fase Ni<sub>2</sub>P sobre el material h-ZSM-5, tanto desde el punto de vista de las propiedades físico-químicas como de la actividad catalítica. Atendiendo a los resultados anteriormente expuestos, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- ✓ De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los análisis de DRIFTS con piridina y TG-MS con n-propilamina, la incorporación de la fase Ni<sub>2</sub>P genera la formación de un nuevo tipo de acidez de Lewis de una mayor fortaleza que los centros ácidos tipo Lewis intrínsecos de la zeolita h-ZSM-5.
- ✓ El incremento de la carga de la fase Ni<sub>2</sub>P provoca un aumento en la capacidad hidrogenante del sistema Ni-P/h-ZSM-5, lo que produce una mejora en la conversión final de m-cresol. Este aumento de la capacidad hidrogenante no afecta a la capacidad desoxigenante del material, obteniéndose en todos los casos un grado HDO cercano al 100 %.
- ✓ Los resultados catalíticos obtenidos ponen de manifiesto que la hidrogenación de m-cresol a 3-metilciclohexanol se encuentra catalizada por los centros metálicos aportados por la fase Ni<sub>2</sub>P, mientras que la ruptura del enlace C-O, para formar metilciclohexano a partir de 3-metilciclohexanol, se debe, principalmente, a la presencia de los centros ácidos tipo Brönsted de la zeolita.
- ✓ La mejora en la dispersión de la fase activa provoca un efecto positivo en la actividad catalítica, en términos de TOF (min<sup>-1</sup>). Este efecto presenta un límite de actividad que puede asociarse con la existencia de un tamaño de partícula óptimo, entre 4 y 7 nm, por debajo del cual la capacidad hidrogenante aportada por gramo de fase activa se mantiene constante.

### 5.3. HIDRODESOXIGENACIÓN DEL BIO-OIL REAL DE PIRÓLISIS SOBRE Ni-P/h-ZSM-5

A partir de los ensayos previos empleando compuestos modelo representativos de la composición de un bio-oil de pirólisis se determinó que el catalizador con mejor comportamiento, tanto desde el punto de vista de su actividad como selectividad, es el Ni-P/h-ZSM-5. No obstante, la elevada complejidad química de los bio-oils reales puede afectar severamente a su actividad y resistencia a la desactivación. Por ello, en este apartado se pretende evaluar la actividad catalítica del material Ni-P/h-ZSM-5 en la reacción de hidrodeseoxigenación de un bio-oil real.

Puesto que el bio-oil procedente de la pirólisis es una emulsión formada por compuestos de muy diferente polaridad y tamaño molecular, incluyendo agua, compuestos oxigenados, azúcares, furanos, compuestos fenólicos y compuestos de alto peso molecular, resulta complicado encontrar un disolvente capaz de formar una disolución homogénea. Con tal fin, se probaron disolventes con polaridad moderada: etanol, 1-propanol, tetrahidrofurano y 1,2 dioxano, entre otros. Aunque en todos ellos el bio-oil era totalmente miscible, no fueron inertes durante el proceso de HDO, produciéndose la eliminación de parte de los átomos de oxígeno que contenían en su molécula. Por otro lado, también se ensayaron disolventes apolares como la decalina, aunque en este caso se descartó porque el bio-oil sólo era parcialmente miscible. Finalmente, se decidió utilizar agua como disolvente, ya que se encontraba presente en el bio-oil de partida, se mantiene inerte durante el transcurso de la reacción y es relativamente miscible con el bio-oil en las condiciones de reacción utilizadas. No obstante, es necesario puntualizar que la adición de agua como disolvente provoca la formación de dos fases al inicio de la reacción, una acuosa, la cual está formada principalmente por el propio disolvente y por los compuestos orgánicos más polares que se han solubilizado, y otra orgánica, constituida principalmente por bio-oil.

Como sustrato en estas reacciones de HDO se ha utilizado la fase orgánica de un bio-oil obtenido mediante la pirólisis catalítica de roble, en la cual se usó como catalizador una zeolita comercial ZSM-5 nanocristalina (CZP-90, H-MFI-90). Este bio-oil ha sido seleccionado con el objetivo de seguir la estrategia propuesta por el proyecto europeo denominado “CASCATBEL”, en el cual el instituto IMDEA Energía es el coordinador. En este proyecto se pretende optimizar y escalar un proceso novedoso en cascada para la producción de biocombustibles líquidos de segunda generación a partir de la biomasa lignocelulósica. Dicho procedimiento en cascada abarca los procesos de pirólisis catalítica, desoxigenación intermedia y finalmente hidrodeseoxigenación catalítica. En este sentido, el bio-oil catalítico empleado presenta una mayor estabilidad

que el bio-oil térmico debido a su menor contenido en oxígeno, promovido por la presencia de una mayor proporción de hidrocarburos aromáticos y un menor contenido tanto en azúcares como en furanos. La composición elemental así como el poder calorífico superior de dicho bio-oil se recoge en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9. Composición elemental y poder calorífico superior del bio-oil catalítico en base libre de agua\*.**

	Análisis elemental* (% p/p.)				H <sub>2</sub> O (% p/p.)	Poder calorífico superior** <sup>a</sup> (MJ*kg <sup>-1</sup> <sub>bio-oil</sub> )
	C	H	N	O		
Bio-oil catalítico	74,31	6,70	0,10	18,89	6,28	31,91

<sup>a</sup> PCS (MJ\*kg<sup>-1</sup>) = 0,3491\*C + 1,1783\*H + 0,1005\*N - 0,1034\*S - 0,0151\*O; siendo C, H, N, S y O los porcentajes en peso de dichos elementos expresados en base libre de agua<sup>204</sup>.

En la Tabla 5.10 se muestra la distribución de los compuestos presentes en dicho bio-oil, agrupados en familias químicas. Dicha distribución se encuentra representada en términos de % de área relativa de cada uno de los compuestos detectados a través de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Esta técnica semi-cuantitativa puede proporcionar información fundamental sobre la composición del bio-oil, aunque, es importante destacar que no permite detectar oligómeros de alto peso molecular. En dicha tabla se observa que la familia de compuestos mayoritaria en el bio-oil catalítico son los aromáticos oxigenados (64,74 %), entre los que se encuentran compuestos derivados del fenol y el catecol, principalmente. La segunda familia de compuestos en % de área relativa son los hidrocarburos aromáticos (18,72 %), los cuales se han formado mediante reacciones de desoxigenación (deshidratación, descarbonilación y descarboxilación) de los productos obtenidos a través de la degradación térmica de la lignina y de la celulosa. En dicha familia se aprecian cantidades importantes de poliaromáticos como naftaleno, 1-metilnaftaleno y 1,7-dimetilnaftaleno, entre otros. La cantidad de furanos en este bio-oil (5,87 %), mayoritariamente furfural y 4-metilfurfural, es sensiblemente menor que la que presenta un bio-oil térmico (10-15 %). La formación de estos productos durante el proceso de pirólisis se atribuye a la degradación térmica de la hemicelulosa. Por último, el bajo contenido en azúcares (1,93 %), principalmente D-alosa proveniente de la fracción celulósica de la biomasa, se debe a la transformación de dichos azúcares en ácidos (0,37 %), cetonas (5,87 %) e hidrocarburos aromáticos durante el proceso de pirólisis catalítica<sup>43</sup>.



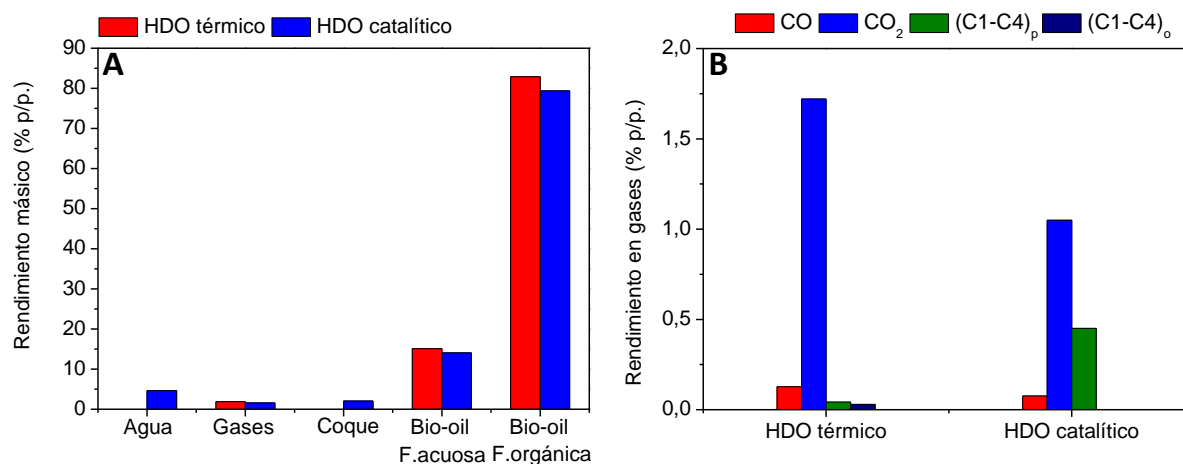
**Tabla 5.10 Principales familias de compuestos en el bio-oil catalítico.**

Familia de compuestos	% Área relativa
Alcanos	0,98
Cetonas	5,87
Ácidos	0,37
Furanos	5,75
Azúcares	1,93
Aromáticos oxigenados	64,74
Hidrocarburos aromáticos	18,72
Ésteres	0,13
Desconocidos	1,52

Para evaluar el comportamiento catalítico del material Ni-P/h-ZSM-5 en la reacción HDO de bio-oil fue necesario llevar a cabo un proceso previo de optimización de las condiciones de reacción, puesto que tanto la temperatura como el ratio sustrato/catalizador utilizados en el tratamiento HDO de compuestos modelo no fueron suficientes para alcanzar una actividad catalítica significativa. En este sentido se probaron varias temperaturas de reacción entre 260 y 310 °C, diferentes cantidades de catalizador, entre 0,5 y 1,5 g, distintos tiempos de reacción (desde 2 hasta 6 h) y diversas concentraciones de bio-oil en agua. A partir de este proceso de optimización se consideraron como adecuadas las siguientes condiciones de reacción: 290 °C de temperatura, 50 bar de presión de hidrógeno, 3 h de reacción, 20 % p/p. de bio-oil en agua, 1,5 g de catalizador y un ratio en peso catalizador/bio-oil de 0,15. A efectos comparativos, se realizó un blanco de reacción manteniendo las mismas condiciones del proceso pero sin catalizador, con el fin de conocer el efecto que produce en la composición del bio-oil el tratamiento térmico utilizado. Dicha reacción se denominó HDO térmico.

En la Figura 5.56.A se muestra el porcentaje másico de cada una de las fracciones obtenidas en ambas reacciones referido a la cantidad de materia orgánica introducida. Es importante destacar que tanto el porcentaje de fase acuosa como de orgánica producidas se ha calculado en base libre de agua, es decir, sin tener en cuenta el agua introducida como disolvente ni el agua presente en el bio-oil de partida. En dicha figura se observa que al realizar el proceso de HDO térmico se genera una fase gaseosa. Por otro lado, al introducir el catalizador Ni-P/h-ZSM-5 en el proceso de HDO se obtienen dos productos adicionales: agua y coque. El agua obtenida durante el tratamiento de HDO catalítico se produce, principalmente, como subproducto de las reacciones de hidrogenólisis y su formación indica que parte del oxígeno presente en el bio-oil de partida ha sido eliminado mediante este tipo de reacciones. La formación de coque sobre el

catalizador se atribuye a reacciones de polimerización de compuestos aromáticos oxigenados, azúcares y furanos catalizadas por la presencia de centros ácidos de naturaleza fuerte en el catalizador. El porcentaje másico de bio-oil obtenido, tanto acuoso como orgánico, es ligeramente inferior en el proceso de HDO catalítico debido a la eliminación de oxígeno en forma de agua, mediante reacciones de hidrogenólisis, y a la formación de coque.



**Figura 5.56. Rendimiento másico de productos (A) y composición de gases (B) obtenidos en las reacciones de HDO térmico y catalítico. (C1-C4)<sub>p</sub>: parafinas y (C1-C4)<sub>o</sub>: olefinas.**

Como se puede observar en la Figura 5.56.B, CO<sub>2</sub> es el gas mayoritario producido durante el proceso de HDO térmico, seguido por CO, en menor cantidad. La formación de ambas moléculas se asocia a reacciones de descarboxilación y descarbonilación, respectivamente. Este tipo de reacciones están promovidas por la temperatura alcanzada durante el proceso ya que no se ha utilizado catalizador. Adicionalmente se observan pequeñas cantidades de parafinas y olefinas formadas por hasta 4 átomos de carbono. Al utilizar el material Ni-P/h-ZSM-5, se produce una ligera disminución del porcentaje de gases producidos. La reducción en la formación de gases está provocada, sobre todo, por un descenso en la cantidad de CO<sub>2</sub> generado. Este hecho, junto con la cantidad de agua producida, pone de manifiesto que la presencia del catalizador Ni-P/h-ZSM-5 favorece la eliminación de oxígeno mediante reacciones de deshidratación, que es la ruta que se desea priorizar en este tipo de procesos. Asimismo, se produce un aumento significativo en la cantidad de parafinas gaseosas generadas mientras desaparecen las olefinas. El incremento en la producción de parafinas (metano, etano, propano y butano) se asocia a reacciones de hidrocrackeo promovidas por los centros ácidos de naturaleza fuerte que aporta la zeolita h-ZSM-5 en presencia de H<sub>2</sub>. Por otro lado, la ausencia de olefinas puede atribuirse a reacciones de hidrogenación que dan lugar a la formación de parafinas. Dichas reacciones se encuentran promovidas por la buena capacidad hidrogenante que presenta el catalizador Ni-P/h-ZSM-5. La formación de este tipo de alcanos gaseosos no es

deseable porque lleva consigo una disminución tanto del rendimiento másico como del energético. Todas estas reacciones que tuvieron lugar durante el proceso de HDO catalítico implicaron un consumo del 45 % del hidrógeno introducido al inicio de la reacción.

En la Tabla 5.11 se recoge la composición elemental de cada una de las fases acuosas y orgánicas obtenidas al llevar a cabo las reacciones de HDO térmico y catalítico, así como los valores promedio de la fracción orgánica total obtenida en cada reacción. Se observa que al realizar el HDO térmico se produce una ligera reducción del porcentaje en oxígeno en la fracción orgánica total con respecto al bio-oil de partida, lo que se traduce en un mínimo aumento del porcentaje de carbono y un aumento significativo del contenido en hidrógeno. Este efecto está promovido por las reacciones de descarbonilación y descarboxilación, en las cuales se elimina oxígeno en forma de CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente. Por otro lado, atendiendo a la composición elemental de las fases producidas en el HDO térmico, el alto contenido en agua que presenta la fase acuosa (96,58 % p/p.) hace que la fracción orgánica disuelta en ésta muestre un alto contenido en oxígeno (30 % p/p.), debido a la migración de los compuestos más polares presentes en el bio-oil de partida (ácidos, cetonas y aromáticos oxigenados), así como aquellos que se hayan podido generar durante el proceso.

**Tabla 5.11. Composición elemental y poder calorífico superior de las fases acuosas y orgánicas obtenidas (\* base libre de agua).**

	Análisis elemental* (% p/p.)				H <sub>2</sub> O (% p/p.)	Poder calorífico superior** <sup>a</sup> (MJ/kg <sub>bio-oil</sub> )	
	C	H	N	O			
Bio-oil catalítico	74,31	6,70	0,10	18,89	6,28	31,91	
HDO Térmico	F. Acuosa	56,11	12,80	0,10	30,99	96,58	31,51
	F. Orgánica	78,30	6,80	0,10	14,80	4,27	33,86
	Valor promedio**	74,88	7,72	0,10	17,30	-	33,48
HDO Catalítico	F. Acuosa	64,38	9,39	0,10	26,13	96,89	30,88
	F. Orgánica	79,41	8,08	0,10	12,41	5,45	36,01
	Valor promedio**	77,16	8,28	0,10	14,46	-	35,34

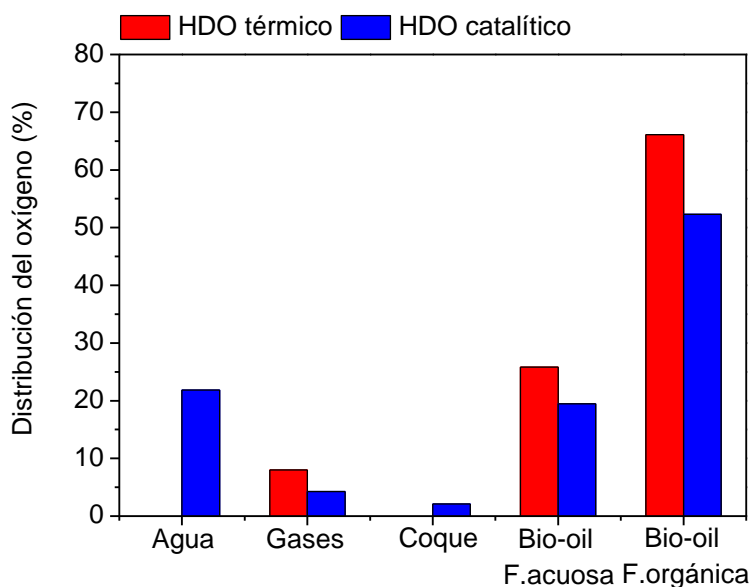
<sup>a</sup> PCS (MJ\*kg<sup>-1</sup>) = 0,3491\*C + 1,1783\*H + 0,1005\*N - 0,1034\*S - 0,0151\*O; siendo C, H, N, S y O los porcentajes en peso de dichos elementos en el bio-oil total expresados en base libre de agua<sup>204</sup>.

\*\* Valores promedio para la fracción orgánica total calculados a partir del porcentaje de materia orgánica en cada fase con respecto al orgánico total.

En el caso del tratamiento HDO usando Ni-P/h-ZSM-5 como catalizador se observa una reducción importante del contenido en oxígeno total con respecto al bio-oil de partida, así como un aumento tanto en el contenido en carbono como en hidrógeno, lo que se traduce en una disminución del ratio molar C/H. No obstante, la fracción orgánica total todavía contiene un 14,46 % p/p. de oxígeno. En esta reacción, la fase

acuosa obtenida también posee cierta cantidad de bio-oil (3,11 % p/p.), pero presenta un contenido en oxígeno un 4,9 % p/p. menor que el obtenido en la fase acuosa del bio-oil térmico. Asimismo, se observa que el proceso de HDO catalítico produce un aumento en el poder calorífico superior de la fracción orgánica de 3,43 MJ/kg con respecto al bio-oil de partida.

En la Figura 5.57 se muestra como se distribuye el oxígeno inicialmente presente en el bio-oil de partida en cada uno de los productos de reacción obtenidos, tanto en el HDO térmico como en el catalítico. En ausencia de catalizador, un 8 % del oxígeno se elimina en forma de gases (CO y CO<sub>2</sub>) y un 25,6 % de éste se encuentra en la fase acuosa, formando parte de los compuestos con mayor polaridad del bio-oil. Por el contrario, en la reacción catalítica, un 21,9 % del oxígeno se encuentra formando parte del agua generada durante las reacciones de hidrogenolisis, un 4,3 % se elimina en forma de gases (CO<sub>2</sub> y CO), y un 2,1 % forma parte del coque depositado sobre el catalizador. Por lo tanto, el porcentaje total de oxígeno eliminado, con respecto a la cantidad de oxígeno inicialmente presente en el bio-oil, es de un 28,3 %, donde la mayoría se elimina en forma de agua.

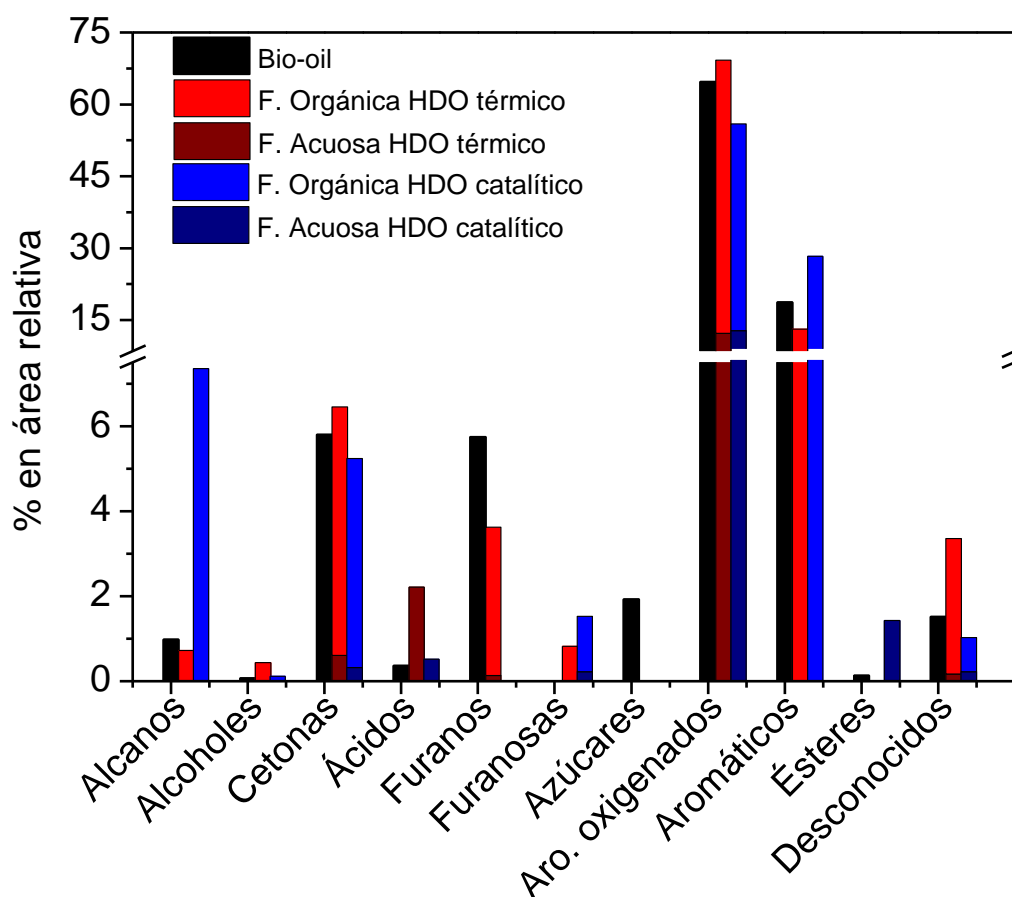


**Figura 5.57. Distribución del oxígeno en los productos de reacción.**

Con el fin de comparar la composición de las fracciones orgánicas totales obtenidas en cada una de las reacciones con la del bio-oil de partida, en la Figura 5.58 se recoge la distribución de compuestos orgánicos presentes en cada una de dichas fracciones agrupados por familias, así como la proporción de cada una de estas familias de compuestos tanto en la fase acuosa como en la orgánica. A pesar de las limitaciones de este equipo para determinar la compleja composición del bio-oil, esta técnica semi-cuantitativa puede

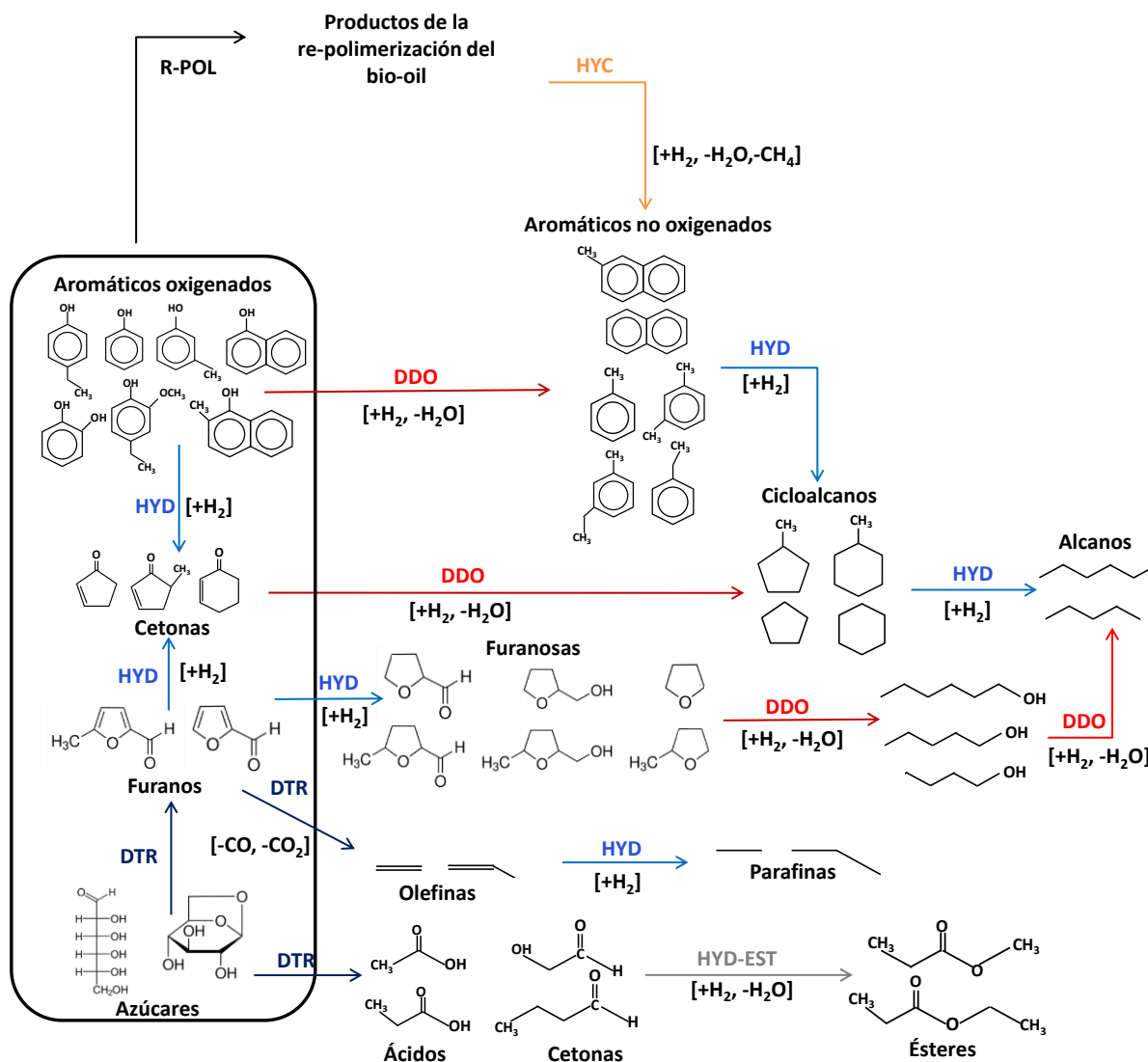
proporcionar información sobre las reacciones que tienen lugar tanto en la reacción de HDO térmico como catalítica.

Al comparar la fracción orgánica total obtenida a través del HDO térmico con el bio-oil de partida se observa la desaparición de los azúcares y una disminución importante del contenido de furanos, produciéndose un aumento en ácidos, cetonas y aromáticos oxigenados. En este sentido, la fracción orgánica presente en la fase acuosa está formada mayoritariamente por compuestos aromáticos oxigenados, principalmente fenol, 4-metilfenol, catecol y 4-metil-1,2-bencenodiol y por ácidos (especialmente ácido acético). Todos estos compuestos presentan una elevada polaridad lo que explica su migración desde el bio-oil hacia la fase acuosa.



**Figura 5.58. Distribución de compuestos orgánicos tras reacción clasificados por familias.**

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los tratamientos de HDO térmico y catalítico, se ha propuesto un esquema simplificado de las reacciones que tienen lugar durante el proceso global de HDO de bio-oils reales. Dicho esquema se muestra en la Figura 5.59.



**Figura 5.59. Esquema de reacciones propuesto para el proceso de HDO de bio-oil: hidrogenólisis (DDO), hidrogenación (HYD), repolimerización (R-POL), hidrogenación-esterificación (HYD-EST), hidrocrackeo (HYC) y descomposición térmica (DTR).**

En este esquema se observa que la principal causa del aumento en el contenido de ácidos y cetonas observado durante el HDO térmico se atribuye a la descomposición térmica de los azúcares presentes en el bio-oil de partida<sup>205</sup>, principalmente D-aloza. Por otro lado, la disminución de la proporción de furanos observada en dicha reacción, se asocia a reacciones de descarbonilación y descarboxilación, en las cuales dichos compuestos son transformados en CO, CO<sub>2</sub> y olefinas, cuya presencia ya ha sido puesta de manifiesto anteriormente. Por último, el incremento en el contenido de aromáticos oxigenados está provocado por la descomposición térmica de oligómeros de alto peso molecular, los cuales, como se ha comentado previamente, no pueden ser detectados mediante GC-MS.

Por otro lado, la reacción HDO de bio-oil usando Ni-P/h-ZSM-5 produce una importante disminución en el contenido de aromáticos oxigenados, lo que se traduce en un incremento en el contenido de

alcanos tanto cíclicos como lineales. Este hecho, junto con la generación de agua, indica que los compuestos oxigenados aromáticos son transformados mediante reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, como se puede observar en la Figura 5.59. De igual manera, se aprecia una reducción en el contenido en cetonas debido a reacciones de desoxigenación directa o hidrogenólisis, lo que también ayuda a aumentar el contenido en alcanos.

Asimismo, en dicha reacción de HDO catalítico también se aprecia un aumento en la proporción de compuestos hidrocarburos aromáticos. Por un lado, se incrementa el contenido de anillos aromáticos con uno o varios grupos metilo, etilo y propilo, los cuales se generan, principalmente, a través de la deshidratación de los compuestos oxigenados aromáticos. Por otro lado, crece el contenido en naftalenos (simples o con varios grupos metilos y etilos). De acuerdo con Wildschut y col.<sup>206</sup>, la formación de este último tipo de compuestos poliaromáticos se debe a un proceso térmico de repolimerización de parte de los compuestos presentes en el bio-oil, durante los primeros minutos del proceso de HDO, debido a su alta reactividad y a la temperatura de reacción, lo que conlleva la formación de moléculas de alto peso molecular e insolubles en agua. Tal y como se muestra en la Fig. 5.59, estas moléculas durante el transcurso de la reacción son sometidas a un proceso de hidrocrqueo debido a la acidez del catalizador y a la presencia de hidrógeno, dando lugar a otras de menor tamaño, compuestos poliaromáticos en este caso, también insolubles en agua.

Adicionalmente, al igual que en la reacción de HDO térmico, se produce la desaparición total de los azúcares, lo que se atribuye a un proceso de descomposición térmica, el cual promueve la formación de ácidos y cetonas. De igual manera, también reaccionan todos los compuestos que forman parte de la familia de los furanos. Tal y como se recoge en el esquema de reacciones propuesto en la Fig. 5.59, esta reducción del contenido en furanos se puede atribuir, por un lado, a reacciones térmicas de descarboxilación y descarboxilación, que darían lugar a la producción de CO, CO<sub>2</sub> y olefinas, las cuales no se observan en los gases de reacción ya que serían previamente hidrogenadas a parafinas. Por otro lado, parte de estos furanos, furfural y 5-metilfurfural, principalmente, pueden ser parcialmente hidrogenados, provocando la formación de furanosas, y éstas, a su vez, mediante reacciones de desoxigenación dan lugar a la generación de alcanos lineales, pentano y hexano mayoritariamente<sup>207</sup>, los cuales han sido detectados a través del GC-MS.

El uso de Ni-P/h-ZSM-5 como catalizador en el proceso de HDO de bio-oil también produjo la formación de una pequeña cantidad de ésteres (1,5 % en área relativa). De acuerdo con Tang y col.<sup>208</sup>, la generación de estos compuestos durante el proceso de HDO de bio-oils de pirólisis, usando catalizadores bifuncionales, los cuales poseen tanto propiedades ácidas como capacidad hidrogenante, tiene lugar mediante

reacciones de hidrogenación-esterificación donde un aldehído/cetona reacciona con un ácido carboxílico, en presencia de hidrógeno, dando lugar a la aparición del correspondiente ester y agua. En el presente caso, esta reacción explica la desaparición de los ácidos y la disminución en el contenido en cetonas, ambos generados a través de reacciones de descomposición térmica, y se encuentra favorecida por la existencia de centros ácidos de elevada fortaleza en el material Ni-P/h-ZSM-5 y por su buena capacidad hidrogenante.

En definitiva, los resultados obtenidos indican que el material Ni-P/h-ZSM-5 muestra una actividad significativa en la reacción HDO de bio-oil, disminuyendo la cantidad de oxígeno, lo que promueve la formación de alcanos e hidrocarburos aromáticos. Sin embargo, existe la posibilidad de que la formación de un 12 % p/p. de coque sobre la superficie del catalizador pueda estar provocando la desactivación de éste y de ahí que no se observe una mayor conversión de compuestos oxigenados durante la reacción. Atendiendo a la bibliografía<sup>61,71,209</sup>, la formación de coque en reacciones de HDO se encuentra favorecida por la presencia de compuestos aromáticos con más de un átomo de oxígeno, los cuales tiene una alta tendencia en depositarse sobre la superficie del catalizador, lo que inhibe el acceso de otras moléculas a los centros activos. En este sentido, el elevado contenido de compuestos aromáticos oxigenados de la familia de los catecoles (alrededor del 15 % del área total) en el bio-oil de partida puede ser la principal causa de la formación de coque durante la reacción.

Asimismo, la disminución de la presión parcial de hidrógeno, debido a su consumo durante el transcurso de la reacción, puede afectar negativamente a la actividad catalítica del material Ni-P/h-ZSM-5. En este sentido Joshi y col.<sup>210</sup> observaron que un aumento en la presión parcial de hidrógeno durante la reacción de HDO de bio-oil real produjo una mejora en la eficiencia de HDO alcanzada, debido a una mayor cantidad de hidrógeno adsorbido sobre la superficie del catalizador. En el presente caso, resultó imposible mantener una elevada presión parcial de hidrógeno durante la reacción así como introducir una mayor cantidad del mismo al inicio de la reacción debido a las limitaciones de la instalación experimental utilizada, por lo tanto, sería interesante, para futuras investigaciones, modificar la instalación experimental o usar otro sistema de reacción más acorde a las necesidades del proceso.

Por último, en la Figura 5.60 se recoge un diagrama de Sankey, donde se observa el balance energético del proceso de HDO catalítico. En este diagrama se aprecia que un 85 % de la energía introducida en el proceso, formando parte tanto del bio-oil de partida como del hidrógeno consumido, se recupera en la fase orgánica, la cual es rica en bio-oil (94,55 % p/p.). Por otro lado, la fase acuosa, que contiene sólo un 3,11 % p/p. de bio-oil, representa el 13 % de la energía total introducida en el proceso. En este sentido, si



fuese posible alcanzar un mayor grado de hidroxigenación modificando las condiciones de reacción, se promovería la formación de una mayor cantidad de compuestos desoxigenados, los cuales poseen una menor polaridad y se quedarían formando parte de la fase orgánica. Por lo tanto, se reduciría la cantidad de materia orgánica presente en el agua utilizada como disolvente, lo que conllevaría una disminución en el contenido energético de la fase acuosa. Asimismo, durante este proceso la pérdida de energía en forma de coque y gases es mínima, 6,15 kJ, lo que representa un 2% de la energía total. Sin embargo, si se considerase aumentar la cantidad de catalizador utilizado, manteniendo el resto de condiciones de reacción, para eliminar un mayor contenido en oxígeno e inhibir parcialmente la migración de bio-oil a la fase acuosa, probablemente la energía perdida tanto en la formación de coque como de gases sería mayor. Por lo tanto, es necesario encontrar un equilibrio entre la cantidad de oxígeno eliminado y la pérdida de energía debido a la formación de gases y coque.

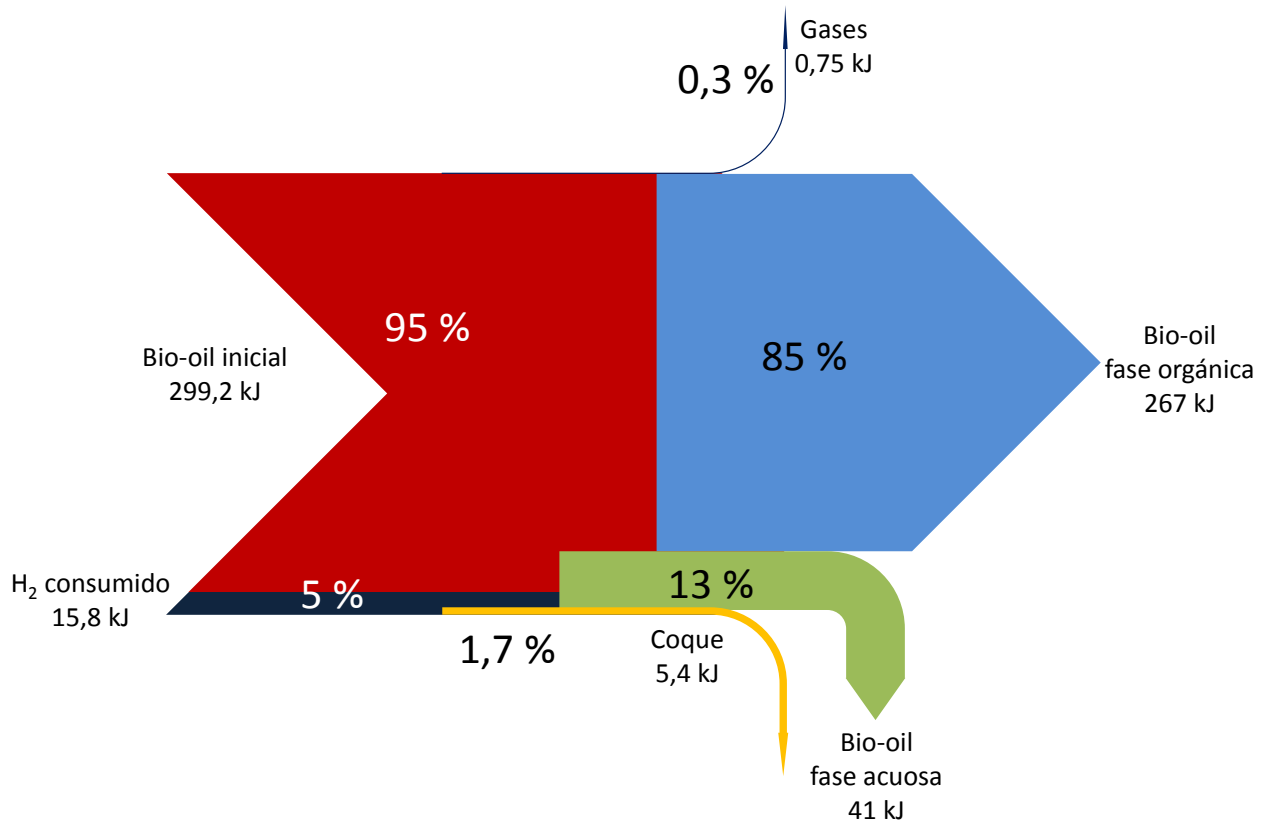


Figura 5.60. Diagrama de Sankey del proceso HDO catalítico.

### A) Conclusiones

Atendiendo a los resultados obtenidos al llevar a cabo las reacciones de hidrodeshoxigenación, tanto térmica como catalítica, de la fase orgánica de un bio-oil procedente de la pirólisis catalítica de roble, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ En el proceso de HDO térmico se producen una serie de reacciones de descomposición térmica que conllevan la desaparición de los azúcares y parte de los furanos dando lugar a un incremento en el contenido de ácidos, cetonas, aromáticos oxigenados y a la formación de cantidades significativas de CO<sub>2</sub>.
- ✓ La eficiencia de HDO alcanzada durante el proceso de hidrodeshoxigenación catalítica es del 28,3 %, donde la mayoría del oxígeno se elimina en forma de agua (77 %), lo que se traduce en un aumento en el contenido de alcanos e hidrocarburos aromáticos debido a reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis y desoxigenación de los aromáticos oxigenados, de los furanos y de las cetonas. Asimismo, la formación de ésteres mediante reacciones de hidrogenación-esterificación también contribuye a la eliminación de oxígeno en forma de agua.
- ✓ La disminución de la presión parcial de hidrógeno durante la reacción, debido a su consumo, pueden ser una de las causas de que no se haya producido una mayor eliminación de oxígeno. Asimismo, este efecto también puede estar promovido por la formación de un 12 % p/p. de coque sobre la superficie del catalizador, lo que provoca un fenómeno de desactivación.

# 6. CONCLUSIONES GENERALES

---



Al final de cada apartado del capítulo de “Resultados y Discusión” se han expuesto las diferentes conclusiones que se han alcanzado. Por lo tanto, en el presente apartado se recogen las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la presente Tesis Doctoral, las cuales se exponen a continuación:

- i. La dispersión de los fosfuros de Ni, Co y Mo soportados sobre los distintos materiales mesoporosos estudiados, Al-SBA-15, m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CMK-3, se encuentra fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte, especialmente por la acidez y por la presencia de una estructura ordenada con elevada superficie específica.
- ii. La fase MoP presenta una elevada inestabilidad y se re-oxida rápidamente al entrar en contacto con aire, independientemente del material en el que sea impregnada. Este hecho fue el principal motivo de su baja actividad catalítica.
- iii. El empleo de m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte inhibe la formación de los correspondientes fosfuros metálicos, lo que da lugar a la formación de Ni y Co metálicos. Este fenómeno promueve una elevada conversión en el proceso de HDO de fenol pero una baja eficiencia hacia la formación de ciclohexano.
- iv. La incorporación de los fosfuros de Ni y Co sobre las zeolitas de porosidad jerarquizada produce una pérdida en los centros ácidos de elevada fortaleza. Sin embargo, se promueve la formación de un nuevo tipo de acidez de naturaleza más débil atribuida tanto a la acidez tipo Lewis generada por los centros metálicos, Me<sup>n+</sup>, como a la acidez tipo Brønsted relacionada con la presencia de grupos P-OH. Este nuevo tipo de acidez también se observa en los fosfuros metálicos soportados sobre Al-SBA-15.
- v. Los materiales Al-SBA-15 y h-ZSM-5 impregnados con fosfuro de níquel muestran la mejor actividad catalítica en la reacción HDO de fenol (mayor conversión de fenol y grado de HDO) debido a un efecto sinérgico entre la alta deficiencia de electrones, generada por la presencia de especies Ni<sup>α+</sup> (0 < α < 1), lo que incrementa la capacidad de adsorción de moléculas de hidrógeno (efecto “spillover”) y favorece la disociación de la misma, y los diferentes centros ácidos presentes en ambos sistemas catalíticos.
- vi. En la reacción HDO de guayacol el material Ni-P/h-ZSM-5 presenta los mejores resultados catalíticos debido a la mayor concentración de centros ácidos de naturaleza media-fuerte del material zeolítico, en parte, asociados a centros ácidos Brønsted, así como por su mayor resistencia a la desactivación.

- vii. El uso de etanol como co-disolvente, durante el proceso de impregnación de la fase Ni<sub>2</sub>P sobre el soporte h-ZSM-5, inhibe de forma eficaz la formación de agregados de partículas, lo que deriva en una disminución del tamaño de partícula desde 14 hasta 8 nm además de un aumento en la homogeneidad de las mismas. Todo esto conduce a un incremento en la conversión de guayacol y en la eficiencia de HDO tras una hora de reacción. No obstante los materiales Ni-P/h-ZSM-5 (20Et) y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et) muestran signos de desactivación tras dos horas de reacción debido a la pérdida de superficie microporosa que presentan y a la formación de una mayor cantidad de coque.
- viii. El aumento en la concentración de la fase Ni<sub>2</sub>P sobre el material h-ZSM-5 provoca un incremento en la capacidad hidrogenante asociada a la formación de un nuevo tipo de acidez de Lewis de una mayor fortaleza que la de los centros ácidos de este tipo presentes en la zeolita h-ZSM-5. Este fenómeno promueve una mejora en la conversión final en la reacción de m-cresol.
- ix. La mejora en la dispersión observada al disminuir la carga de fase activa provoca un efecto positivo en la actividad catalítica, en términos de TOF (min<sup>-1</sup>), el cual presenta un límite de actividad asociado con la existencia de un tamaño de partícula de fosforo de níquel óptimo.
- x. En la reacción HDO de bio-oil de pirólisis catalítica se ha alcanzado una eficiencia de HDO del 28,3 % donde la mayoría del oxígeno se elimina en forma de agua (77 %) a través de reacciones de hidrogenación, hidrogenolisis, desoxigenación y esterificación. Dichas reacciones producen un incremento en el contenido de alcanos e hidrocarburos aromáticos.

# 7. RECOMENDACIONES

---





Teniendo en cuenta los resultados y conclusiones obtenidos en la presente memoria en el desarrollo de sistemas catalíticos basados en fosfuros metálicos soportados, activos y selectivos, en el proceso de hidrogenación de bio-oils de pirólisis, se proponen las siguientes recomendaciones:

- ❖ Estudiar con más profundidad las interacciones que se producen entre los centros ácidos del material h-ZSM-5 y las partículas de fosforo de níquel, las cuales son claves para entender el comportamiento catalítico de este sistema. Con tal fin, habrá que utilizar una serie de técnicas de caracterización que aporten información sobre el estado y la localización de las especies de fosforo metálico como XPS y EDX.
- ❖ Investigar el efecto que puede tener la modificación del ratio molar Si/Al en los materiales h-ZSM-5 y Al-SBA-15 en el comportamiento catalítico de estos soportes impregnados con Ni<sub>2</sub>P.
- ❖ Llevar a cabo un estudio más exhaustivo de la estabilidad del catalizador Ni-P/h-ZSM-5 y de su posible desactivación tratando de encontrar las causas principales que la provocan.
- ❖ Modificar la instalación experimental o usar otro sistema de reacción, por ejemplo un reactor de lecho fijo, para aumentar la presión parcial de hidrógeno durante la reacción de HDO de bio-oil e incrementar el ratio en peso de catalizador/bio-oil, con el fin de obtener una mayor reducción del contenido en oxígeno.
- ❖ Evaluar el coste energético y medioambiental del proceso de hidrogenación de bio-oils de pirólisis desarrollado experimentalmente en este trabajo mediante la utilización de técnicas de análisis de ciclo de vida y balances de energía/exergía.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

---



- (1) BP. Annual Report 2015: “Statistical Review of World Energy.”
- (2) European Commission, Energy. Statistical pocketbook 2014 - EU Energy in figures.
- (3) Olivier, J. G. J.; Janssens-Maenhout, G.; Muntean, M.; Peters, J. A. H. W. Trends in global CO<sub>2</sub> emissions: 2015 report. *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency Eur. Comm. Jt. Res. Cent.*
- (4) Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático. Cambio climático 2014: Informe de síntesis.
- (5) Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division  
[http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric\\_co2/primary\\_mlo\\_co2\\_record](http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2/primary_mlo_co2_record).
- (6) Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 23 de abril de 2009.
- (7) Convención Marco sobre el Cambio Climático - Noviembre de 2015, COP 21.
- (8) Resumen del Plan de Energías Renovables 2011-2020  
[http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos\\_Resumen\\_PER\\_2011-2020\\_15f3dad6.pdf](http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_Resumen_PER_2011-2020_15f3dad6.pdf).
- (9) Plan de Acción de Energías Renovables (PANER) 2011-2020.
- (10) EU-28, Biofuels Annual 2016.
- (11) [www.larutadelaenergía.org](http://www.larutadelaenergía.org), Anexo II: Fuentes de energía, ventajas y desventajas de las diferentes fuentes de energía.
- (12) Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Biomasa: Cultivos energéticos.
- (13) Friedrich, J.; Fernández González, J. Energía de la biomasa. 1999.
- (14) McKendry, P. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. *Bioresour. Technol.* **2002**, 83 (1), 47–54.
- (15) Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, 86 (12–13), 1781–1788.
- (16) Pasangulapati, V.; Ramachandriya, K. D.; Kumar, A.; Wilkins, M. R.; Jones, C. L.; Huhnke, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresour. Technol.* **2012**, 114, 663–669.

- (17) Pérez, J.; Muñoz-Dorado, J.; De La Rubia, T.; Martínez, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *Int. Microbiol.* **2002**, *5* (2), 53–63.
- (18) Pinedo, A. U. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual, 2013.
- (19) Saha, B. C. Hemicellulose bioconversion. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *30* (5), 279–291.
- (20) Mu, W.; Ben, H.; Ragauskas, A.; Deng, Y. Lignin Pyrolysis Components and Upgrading—Technology Review. *BioEnergy Res.* **2013**, *6* (4), 1183–1204.
- (21) Carrier, M.; Loppinet-Serani, A.; Denux, D.; Lasnier, J.-M.; Ham-Pichavant, F.; Cansell, F.; Aymonier, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass Bioenerg.* **2011**, *35* (1), 298–307.
- (22) Yaman, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers. Manag.* **2004**, *45* (5), 651–671.
- (23) Serrano-Ruiz, J. C.; Ramos-Fernández, E. V.; Sepúlveda-Escribano, A. From biodiesel and bioethanol to liquid hydrocarbon fuels: new hydrotreating and advanced microbial technologies. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (2), 5638.
- (24) Hayes, D. J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catal. Today* **2009**, *145*, 138–151.
- (25) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem.* **2010**, *12* (9), 1493–1513.
- (26) Demirbas, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Appl. Energy* **2009**, *86*, S151–S161.
- (27) Schenk, P. M.; Thomas-hall, S. R.; Stephens, E.; Marx, U. C.; Mussnug, J. H.; Posten, C.; Kruse, O.; Hankamer, B. Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. *BioEnergy Res.* **2008**, *1*, 20–43.
- (28) Dickerson, T.; Soria, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies* **2013**, *6* (1), 514–538.
- (29) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (9), 4044–4098.

- 
- (30) Parthasarathy, P.; Narayanan, K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. *Renew. Energy* **2014**, *66*, 570–579.
- (31) Bridgwater, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *51* (1), 3–22.
- (32) Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energ. Fuel* **2006**, *20* (3), 848–889.
- (33) Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew. Sustain. energy Rev.* **2000**, *4* (1), 1–73.
- (34) Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenerg.* **2012**, *38*, 68–94.
- (35) Feroso, J.; Hernando, H.; Jana, P.; Moreno, I.; Přeč, J.; Ochoa-Hernández, C.; Pizarro, P.; Coronado, J. M.; Čejka, J.; Serrano, D. P. Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips. *Catal. Today* **2016**, *277*, 171–181.
- (36) Jacobson, K.; Maheria, K. C.; Kumar Dalai, A. Bio-oil valorization: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *23*, 91–106.
- (37) Scholze, B.; Meier, D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *60* (1), 41–54.
- (38) Lu, Q.; Li, W. Z.; Zhu, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Convers. Manag.* **2009**, *50* (5), 1376–1383.
- (39) Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T.; Xu, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers. Manag.* **2007**, *48* (1), 87–92.
- (40) Liu, Q.; Wang, S.; Zheng, Y.; Luo, Z.; Cen, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82* (1), 170–177.
- (41) Zacher, A. H.; Olarte, M. V.; Santosa, D. M.; Elliott, D. C.; Jones, S. B. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 491.
-

- (42) Gong, F.; Yang, Z.; Hong, C.; Huang, W.; Ning, S.; Zhang, Z.; Xu, Y.; Li, Q. Selective conversion of bio-oil to light olefins: Controlling catalytic cracking for maximum olefins. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (19), 9247–9254.
- (43) Hernando, H.; Jiménez-Sánchez, S.; Feroso, J.; Pizarro, P.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2829–2843.
- (44) Pham, T. N.; Shi, D.; Resasco, D. E. Applied Catalysis B : Environmental Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 10–23.
- (45) Mullen, C. A.; Boateng, A. A.; Goldberg, N. M.; Lima, I. M.; Laird, D. A.; Hicks, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass Bioenerg.* **2010**, *34* (1), 67–74.
- (46) Bu, Q.; Lei, H.; Zacher, A. H.; Wang, L.; Ren, S.; Liang, J.; Wei, Y.; Liu, Y.; Tang, J.; Zhang, Q.; Roger, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2012**, *124*, 470–477.
- (47) Samolada, M. C.; Baldauf, W.; Vasalos, I. A. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking. *Fuel* **1998**, *77* (14), 1667–1675.
- (48) Lappas, A. A.; Bezergianni, S.; Vasalos, I. A. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. *Catal. Today* **2009**, *145* (1–2), 55–62.
- (49) Bui, V. N.; Laurenti, D.; Afanasiev, P.; Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101* (3–4), 239–245.
- (50) Gevert, B. S.; Otterstedt, J. E.; Massoth, F. E. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols. *Appl. Catal.* **1987**, *31* (1), 119–131.
- (51) Bui, V. N.; Laurenti, D.; Delichère, P.; Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101* (3–4), 246–255.



- 
- (52) Loricera, C. V.; Pawelec, B.; Infantes-Molina, A.; Álvarez-Galván, M. C.; Huirache-Acuña, R.; Nava, R.; Fierro, J. L. G. Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts. *Catal. Today* **2011**, *172* (1), 103–110.
- (53) Elliott, D. C.; Hart, T. R.; Neuenschwander, G. G.; Rotness, L. J.; Olarte, M. V.; Zacher, A. H.; Solantausta, Y. Catalytic Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-oil from Pine Sawdust. *Energ. Fuel* **2012**, *26* (6), 3891–3896.
- (54) Popov, A.; Kondratieva, E.; Mariey, L.; Goupil, J. M.; El Fallah, J.; Gilson, J.-P.; Travert, A.; Maugé, F. Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts. *J. Catal.* **2013**, *297*, 176–186.
- (55) Kallury, R. K. M. R.; Restivo, W. M.; Tidwell, T. T.; Boocock, D. G. B.; Crimi, A.; Douglas, J. Hydrodeoxygenation of hydroxy, methoxy and methyl phenols with molybdenum oxide/nickel oxide/alumina catalyst. *J. Catal.* **1985**, *96* (2), 535–543.
- (56) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *407* (1–2), 1–19.
- (57) Wildschut, J.; Mahfud, F. H.; Venderbosch, R. H.; Heeres, H. J. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (23), 10324–10334.
- (58) Wang, W.; Yang, Y.; Bao, J.; Luo, H. Characterization and catalytic properties of Ni–Mo–B amorphous catalysts for phenol hydrodeoxygenation. *Catal. Commun.* **2009**, *11* (2), 100–105.
- (59) Laurent, E.; Delmon, B. Influence of Oxygen-, Nitrogen-, and Sulfur- Containing Compounds on the Hydrodeoxygenation of Phenols Over Sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res., Am. Chem. Soc.* **1993**, *32*, 2516–2524.
- (60) Senol, O. I.; Viljava, T.; Krause, A. O. I. Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst : The effect of water. *Catal. Today* **2005**, *106*, 186–189.
- (61) Laurent, E.; Delmon, B. Deactivation of a Sulfided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the Hydrodeoxygenation of Bio-Oils: Influence of a High Water Pressure. *Catal. desactivation* **1994**, *88*, 459–466.
- (62) Ferrari, M.; Bosmans, S.; Maggi, R.; Delmon, B.; Grange, P. CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts : influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature. *Catal. Today* **2001**, *65*, 257–264.
-

- (63) Gao, D.; Schweitzer, C.; Hwang, H. T.; Varma, A. Conversion of Guaiacol on Noble Metal Catalysts: Reaction Performance and Deactivation Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18658–18667.
- (64) Gutierrez, A.; Kaila, R. K.; Honkela, M. L.; Slioor, R.; Krause, A. O. I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catal. Today* **2009**, *147* (3–4), 239–246.
- (65) Elliott, D. C.; Hart, T. R. Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil. *Energ. Fuel* **2009**, No. 23, 631–637.
- (66) Lin, Y. C.; Li, C. L.; Wan, H. P.; Lee, H. T.; Liu, C. F. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalysts. *Energ. Fuel* **2011**, *25* (3), 890–896.
- (67) Procházková, D.; Zámotný, P.; Bejblová, M.; Červený, L.; Čejka, J. Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *332* (1), 56–64.
- (68) Zhao, C.; Kou, Y.; Lemonidou, A. A.; Li, X.; Lercher, J. A. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48* (22), 3987–3990.
- (69) Pham, T. T.; Lobban, L. L.; Resasco, D. E.; Mallinson, R. G. Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of 2-methyl-2-pentenal on supported metal catalysts. *J. Catal.* **2009**, *266* (1), 9–14.
- (70) Li, K.; Wang, R.; Chen, J. Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts. *Energ. Fuel* **2011**, *25*, 854–863.
- (71) Zhao, H. Y.; Li, D.; Bui, P.; Oyama, S. T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391* (1–2), 305–310.
- (72) Whiffen, V. M. L.; Smith, K. J. Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol over Unsupported MoP, MoS<sub>2</sub>, and MoO<sub>x</sub> Catalysts. *Energ. Fuel* **2010**, *24* (9), 4728–4737.
- (73) Oyama, S. T.; Wang, X.; Lee, Y.-K.; Chun, W.-J. Active phase of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> in hydroprocessing reactions. *J. Catal.* **2004**, *221* (2), 263–273.
- (74) Olcese, R. N.; Bettahar, M.; Petitjean, D.; Malaman, B.; Giovannella, F.; Dufour, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *115–116* (116), 63–73.

- 
- (75) Sankaranarayanan, T. M.; Berenguer, A.; Ochoa-Hernández, C.; Moreno, I.; Jana, P.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P.; Pizarro, P. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties. *Catal. Today* **2015**, *243*, 163–172.
- (76) Ardiyanti, A. R.; Khromova, S. A.; Venderbosch, R. H.; Yakovlev, V. A.; Heeres, H. J. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *117–118*, 105–117.
- (77) Zhang, X.; Wang, T.; Ma, L.; Zhang, Q.; Yu, Y.; Liu, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for guaiacol hydrodeoxygenation. *Catal. Commun.* **2013**, *33*, 15–19.
- (78) Oyama, S. T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catal. Today* **1992**, *15* (2), 179–200.
- (79) Furimsky, E.; Mikhlin, J. A.; Jones, D. Q.; Adley, T.; Baikowitz, H. On the mechanism of hydrodeoxygenation of ortho substituted phenols. *Can. J. Chem. Eng.* **1986**, *64* (December), 982–985.
- (80) Ghampson, I. T.; Sepúlveda, C.; Garcia, R.; García Fierro, J. L.; Escalona, N.; Desisto, W. J. Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *435–436*, 51–60.
- (81) Ghampson, I. T.; Sepúlveda, C.; Garcia, R.; Frederick, B. G.; Wheeler, M. C.; Escalona, N.; Desisto, W. J. Guaiacol transformation over unsupported molybdenum-based nitride catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *413–414*, 78–84.
- (82) Whiffen, V. M. L.; Smith, K. J.; Straus, S. K. The influence of citric acid on the synthesis and activity of high surface area MoP for the hydrodeoxygenation of 4-methylphenol. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *419–420*, 111–125.
- (83) Shu, Y.; Oyama, S. T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (7), 1517–1532.
-

- (84) Bui, P.; Cecilia, J. A.; Oyama, S. T.; Takagaki, A.; Infantes-Molina, A.; Zhao, H.; Li, D.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez López, A. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound. *J. Catal.* **2012**, *294*, 184–198.
- (85) Oyama, S. T.; Onkawa, T.; Takagaki, A.; Kikuchi, R.; Hosokai, S.; Suzuki, Y.; Bando, K. K. Production of Phenol and Cresol from Guaiacol on Nickel Phosphide Catalysts Supported on Acidic Supports. *Top. Catal.* **2015**, *58* (4–6), 201–210.
- (86) Prins, R.; Bussell, M. E. Metal Phosphides: Preparation, Characterization and Catalytic Reactivity. *Catal. Letters* **2012**, *142* (12), 1413–1436.
- (87) Oyama, S. T.; Gott, T.; Zhao, H.; Lee, Y.-K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. *Catal. Today* **2009**, *143* (1–2), 94–107.
- (88) Oyama, S. T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides. *J. Catal.* **2003**, *216* (1–2), 343–352.
- (89) Wu, S. K.; Lai, P. C.; Lin, Y. C. Atmospheric hydrodeoxygenation of guaiacol over nickel phosphide catalysts: Effect of phosphorus composition. *Catal. Letters* **2014**, *144* (5), 878–889.
- (90) Chen, J.; Shi, H.; Li, L.; Li, K. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144*, 870–884.
- (91) Centeno, A.; Laurent, E.; Delmon, B. Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl and guaiacol-type molecules. *J. Catal.* **1995**, *154*, 288–298.
- (92) Echeandia, S.; Arias, P. L.; Barrio, V. L.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *101* (1–2), 1–12.
- (93) Sepúlveda, C.; Escalona, N.; García, R.; Laurenti, D.; Vrinat, M. Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS<sub>2</sub> supported catalysts. *Catal. Today* **2012**, *195* (1), 101–105.
- (94) Yang, Y.; Ochoa-Hernández, C.; de la Peña O’Shea, V. A.; Pizarro, P.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. Effect of metal–support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 91–100.

- 
- (95) Zarchin, R.; Rabaev, M.; Vidruk-Nehemya, R.; Landau, M. V.; Herskowitz, M. Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts. *Fuel* **2015**, *139*, 684–691.
- (96) Flanigen, E. M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58* (C), 13–34.
- (97) Čejka, J.; Centi, G.; Perez-Pariente, J.; Roth, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catal. Today* **2012**, *179* (1), 2–15.
- (98) Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J. Catalytic composition of a crystalline zeolite, 1967.
- (99) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J. The framework topology of zeolite beta. *Zeolites* **1988**, *8* (6), 446–452.
- (100) Cambor, M. A.; Corma, A.; Mifsud, A.; Perez-Pariente, J.; Valencia, S. Synthesis of nanocrystalline zeolite Beta in the absence of alkali metal cations. *Prog. Zeolite Microporous Mater.* **1997**, *105*, 341–348.
- (101) Bennett, J. M.; Chang, C. D.; Lawton, S. L.; Leonowicz, M. E.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K. Synthetic porous crystalline MCM-49, its synthesis and use, 1993.
- (102) Robert J. Argauer, Kensington Md., George R. Landolt, A. N. J. Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing The Same, 1972.
- (103) Coker, E. N.; Jansen, J. C. Approaches for the Synthesis of Ultra-Large and Ultra-Small Zeolite Crystals. *Mol. Sieves* **1998**, *1* (1), 121–155.
- (104) Twaiq, F. A.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64* (1–3), 95–107.
- (105) Kirschhock, C. E. A.; Kremer, S. P. B.; Vermant, J.; Tendeloo, G. Van; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. Design and Synthesis of Hierarchical Materials from Ordered Zeolitic Building Units. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4306–4313.
- (106) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; Martínez, C.; Moliner, M. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. *Nature* **2006**, *443* (7113), 842–845.
-

- (107) White, R.; Luque, R.; Budarin, V.; Clark, J.; Macquarrie, D. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 481–494.
- (108) J.M. Rodríguez. Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas., 2006.
- (109) Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M. Método para la preparación de nanozeolita ZSM-5 de elevada superficie externa por cristalización de núcleos sililados, 2003.
- (110) Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M.; Peral, A. Hierarchical Zeolites with Enhanced Textural and Catalytic Properties Synthesized from Organofunctionalized Seeds. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (10), 2462–2464.
- (111) Aguado, J.; Serrano, D. P.; Rodríguez, J. M. Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115* (3), 504–513.
- (112) Serrano, D. P.; Sanz, R.; Pizarro, P.; Moreno, I. Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite from silanized seeds. *Top. Catal.* **2010**, *53* (19–20), 1319–1329.
- (113) Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Peral, A. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85* (1–2), 352–358.
- (114) Van Grieken, R.; Sotelo, J. L.; Menéndez, J. M.; Melero, J. A. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *39* (1–2), 135–147.
- (115) Serrano, D.; Sanz, R.; Pizarro, P.; Moreno, I. Turning TS-1 zeolite into a highly active catalyst for olefin epoxidation with organic hydroperoxides. *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, No. 11, 1407–1409.
- (116) Serrano, D. P.; Aguado, J.; Morales, G.; Rodri, J. M.; Peral, A.; Thommes, M.; Epping, J. D.; Chmelka, B. F. Molecular and Meso- and Macroscopic Properties of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite Prepared by Seed Silanization Molecular and Meso- and Macroscopic Properties of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite Prepared by Seed Silanization. *Chem. Mater.* **2009**, *216* (1), 641–654.
- (117) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712.

- 
- (118) Zhao, X. S.; Lu, G. Q. M.; Millar, G. J. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (7), 2075–2090.
- (119) Øye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *89–90*, 439–466.
- (120) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, *279* (5350), 548–552.
- (121) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024–6036.
- (122) Mata, J. S.-P. Incorporación de titanio y molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas, 2007.
- (123) Sayari, A.; Yang, Y. SBA-15 templated mesoporous carbon: New insights into the SBA-15 pore structure. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (24), 6108–6113.
- (124) Chino, N.; Okubo, T. Nitridation mechanism of mesoporous silica: SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *87* (1), 15–22.
- (125) Yue, Y.; Gédéon, A.; Bonardet, J.-L.; Melosh, N.; Despinose, J.-B.; Fraissard, J. Direct synthesis of ALSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. *Chem. Commun.* **1999**, 1967–1968.
- (126) González-Pea, V.; Díaz, I.; Márquez-Alvarez, C.; Sastre, E.; Pérez-Pariente, J. Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44–45*, 203–210.
- (127) Cabrera, S.; Haskoiiri, J. El; Alamo, J.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Mendioroz, S.; Marcos, M. D.; Amorôs, P. Surfactant-assisted synthesis of mesoporous alumina showing continuously adjustable pore sizes. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (5), 379–381.
- (128) Čejka, J.; Žilková, N.; Rathouský, J. and Zukal, A. Nitrogen adsorption study of organised mesoporous alumina. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (22), 5076–5081.
-

- (129) Aguado, J.; Escola, J. M.; Castro, M. C. Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *128* (1–3), 48–55.
- (130) Aguado, J.; Escola, J. M.; Castro, M. C.; Paredes, B. Sol-gel synthesis of mesostructured  $\gamma$ -alumina templated by cationic surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83* (1–3), 181–192.
- (131) Vinu, A.; Hartmann, M. Characterization and microporosity analysis of mesoporous carbon molecular sieves by nitrogen and organics adsorption. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 189–196.
- (132) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. Ordered Mesoporous Carbons. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (9), 677–681.
- (133) Ryong Ryoo, Sang Hoon Joo, S. J. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural.pdf. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103* (37), 7743–7746.
- (134) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S. H. Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (33), 7960–7968.
- (135) Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M. Synthesis of New , Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (11), 10712–10713.
- (136) Ochoa-Hernández, C.; Yang, Y.; Pizarro, P.; de la Peña O'Shea, V. A.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. *Catal. Today* **2013**, *210*, 81–88.
- (137) Bazula, P. A.; Lu, A.-H.; Nitz, J.-J.; Schüth, F. Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *108* (1–3), 266–275.
- (138) Bagwell, R. B.; Messing, G. L. Critical Factors in the Production of Sol-Gel Derived Porous Alumina. *Key Eng. Mater.* **1996**, *115*, 45–64.
- (139) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (140) Boer, J. H. de; Insen, B. G.; Osinga, T. J. Studies on pore systems in catalysts VI. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *4*, 643–648.



- 
- (141) Lippens, B. C.; Boer, J. H. Studies on pore systems in catalysts VI. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319–323.
- (142) Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Vol. area Distrib. porous Subst.* **1951**, *73*, 373–380.
- (143) Thommes, M. Chapter 15. *Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption Chapter 15*; 2007.
- (144) Jagiello, J.; Thommes, M. Comparison of DFT characterization methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 1227–1232.
- (145) Stanjek, H.; Häusler, W. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interact.* **2004**, *154*, 107–119.
- (146) Velu, S.; Gangwal, S. K. Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption. *Solid State Ionics* **2006**, *177* (7–8), 803–811.
- (147) Infantes-Molina, A.; Cecilia, J. A.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. Ni<sub>2</sub>P and CoP catalysts prepared from phosphite-type precursors for HDS–HDN competitive reactions. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *390* (1–2), 253–263.
- (148) Cecilia, J. A.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Oyama, S. T. Oxygen-removal of dibenzofuran as a model compound in biomass derived bio-oil on nickel phosphide catalysts: Role of phosphorus. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *136–137*, 140–149.
- (149) Koranyi, T.; Vit, Z.; Poduval, D.; Ryoo, R.; Kim, H.; Hensen, E. SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating catalysts. *J. Catal.* **2008**, *253* (1), 119–131.
- (150) Chen, J.; Chen, Y.; Yang, Q.; Li, K.; Yao, C. An approach to preparing highly dispersed Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (6), 571–575.
- (151) Campelo, J. M.; Jaraba, M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Effect of Phosphate Precursor and Organic Additives on the Structural and Catalytic Properties of Amorphous Mesoporous AlPO<sub>4</sub> Materials. *Chem. Mater.* **2003**, No. 15, 3352–3364.
-

- (152) Wu, S.-K.; Lai, P.-C.; Lin, Y.-C.; Wan, H.-P.; Lee, H.-T.; Chang, Y.-H. Atmospheric Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Alumina-, Zirconia-, and Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1* (3), 349–358.
- (153) Villa, R.; Cristiani, C.; Groppi, G.; Lietti, L.; Forzatti, P.; Cornaro, U.; Rossini, S. Ni based mixed oxide materials for CH<sub>4</sub> oxidation under redox cycle conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *204–205*, 637–646.
- (154) Sawhill, S.; Layman, K.; Vanwyk, D.; Engelhard, M.; Wang, C.; Bussell, M. Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support. *J. Catal.* **2005**, *231* (2), 300–313.
- (155) Cecilia, J. A.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over cobalt phosphide catalysts prepared through a new synthetic approach: Effect of the support. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *92* (1–2), 100–113.
- (156) de la Peña O’Shea, V. A.; Álvarez-galván, M. C.; Campos-martin, J. M.; Menéndez, N. N.; Tornero, J. D.; Fierro, J. L. G. Surface and Structural Features of Co-Fe Oxide Nanoparticles Deposited on a Silica Substrate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5057–5068.
- (157) Botas, J. A.; Serrano, D. P.; Guil-López, R.; Pizarro, P.; Gómez, G. Methane catalytic decomposition over ordered mesoporous carbons: A promising route for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (18), 9788–9794.
- (158) Gallo, J. M. R.; Bisio, C.; Gatti, G.; Marchese, L.; Pastore, H. O. Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis. *Langmuir* **2010**, *26* (8), 5791–5800.
- (159) Lin, N.; Yang, J. Y.; Wu, Z. Y.; Wang, H. J.; Zhu, J. H. Tailoring the Al-distribution and performance of mesoporous silica SBA-15 through one-pot synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139* (1–3), 130–137.
- (160) Serrano, D. P.; Botas, J. A.; Fierro, J. L. G.; Guil-López, R.; Pizarro, P.; Gómez, G. Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel* **2010**, *89* (6), 1241–1248.

- 
- (161) Nie, C.; Huang, L.; Zhao, D.; Li, Q. Performance of Pt/Al-SBA-15 catalysts in hydroisomerization of n-dodecane. *Catal. Letters* **2001**, *71* (1), 117–125.
- (162) Li, Y.; Zhang, W.; Zhang, L.; Yang, Q.; Wei, Z.; Feng, Z.; Li, C. Direct Synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, No. 108, 9739–9744.
- (163) Li, J.; Chai, Y.; Liu, B.; Wu, Y.; Li, X.; Tang, Z.; Liu, Y.; Liu, C. The catalytic performance of Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in comparison with Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in dehydrogenation of cyclohexane. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *469*, 434–441.
- (164) Deepa, A. K.; Dhepe, P. L. Function of Metals and Supports on the Hydrodeoxygenation of Phenolic Compounds. *Chempluschem* **2014**, *79* (11), 1573–1583.
- (165) Tian, S.; Chen, J. Hydroisomerization of n-dodecane on a new kind of bifunctional catalyst: Nickel phosphide supported on SAPO-11 molecular sieve. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *122*, 120–128.
- (166) Oyama, S. T.; Wang, X.; Lee, Y.-K.; Bando, K.; Requejo, F. G. Effect of Phosphorus Content in Nickel Phosphide Catalysts Studied by XAFS and Other Techniques. *J. Catal.* **2002**, *210* (1), 207–217.
- (167) Yang, Y.; Chen, J.; Shi, H. Deoxygenation of Methyl Laurate as a Model Compound to Hydrocarbons on Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>P/MCM-41, and Ni<sub>2</sub>P/SBA-15 Catalysts with Different Dispersions. *Energ. Fuel* **2013**, *27* (6), 3400–3409.
- (168) Lee, Y. K.; Oyama, S. T. Bifunctional nature of a SiO<sub>2</sub>-supported Ni<sub>2</sub>P catalyst for hydrotreating: EXAFS and FTIR studies. *J. Catal.* **2006**, *239* (2), 376–389.
- (169) Montesinos-Castellanos, A.; Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; Lima, E.; Fierro, J. L. G.; Olivas, A.; de los Reyes H., J. A. Influence of reduction temperature and metal loading on the performance of molybdenum phosphide catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *334* (1–2), 330–338.
- (170) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.; Jensen, P. A.; Jensen, A. D. Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. *ACS Catal.* **2013**, *3* (8), 1774–1785.
-

- (171) De Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Borges, L. E. P.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Sooknoi, T.; Resasco, D. E.; Noronha, F. B. Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 1318–1329.
- (172) Shin, E.; Keane, M. A. Gas-Phase Hydrogenation / Hydrogenolysis of Phenol over Supported Nickel Catalysts. **2000**, 883–892.
- (173) Furimsky, E. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catal. Today* **2013**, *217*, 13–56.
- (174) Camblor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 59–74.
- (175) Tian, S.; Chen, J. Hydroisomerization of n-dodecane on a new kind of bifunctional catalyst: Nickel phosphide supported on SAPO-11 molecular sieve. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *122*, 120–128.
- (176) Stinner, C.; Tang, Z.; Haouas, M.; Weber, T.; Prins, R. Preparation and  $^{31}\text{P}$  NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica. *J. Catal.* **2002**, *208* (2), 456–466.
- (177) Lima, E. C. D. O.; Neto, J. M. M.; Fujiwara, F. Y.; Galembec, F. Aluminum Polyphosphate Thermoreversible Gels: A Study by  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *396*, 388–396.
- (178) Costa, A. F.; Cerqueira, H. S.; Ferreira, M. M.; Ruiz, N. M. S.; Menezes, S. M. C. BEA and MOR as additives for light olefins production. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *319*, 137–143.
- (179) Bourgeat-lami, E.; Massiani, P.; Renzo, F. D.; Espiau, P.; Fajula, F. Study of the state of aluminium in zeolite-B. *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 139–152.
- (180) Fu, W.; Zhang, L.; Wu, D.; Yu, Q.; Tang, T.; Tang, T. Mesoporous Zeolite ZSM-5 Supported  $\text{Ni}_2\text{P}$  Catalysts with High Activity in the Hydrogenation of Phenanthrene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7085–7095.
- (181) Yang, Y.; Ochoa-hernández, C.; V. A. de la Peña O’Shea; Pizarro, P.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. Transition Metal Phosphide Nanoparticles Supported on SBA-15 as Highly Selective Hydrodeoxygenation Catalysts for the Production of Advanced Biofuels. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 6642–6650.

- 
- (182) Ryymin, E. M.; Honkela, M. L.; Viljava, T. R.; Krause, A. O. I. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *389*, 114–121.
- (183) Echeandia, S.; Pawelec, B.; Barrio, V. L.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Loricera, C. V.; Fierro, J. L. G. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils. *Fuel* **2014**, *117*, 1061–1073.
- (184) Amandi, R.; Scovell, K.; Licence, P.; Lotz, T. J.; Poliakoff, M. The synthesis of o-cyclohexylphenol in supercritical carbon dioxide: towards a continuous two-step reaction. *Green Chem.* **2007**, *9* (7), 797.
- (185) Infantes-Molina, A.; Gralberg, E.; Cecilia, J. A.; Finocchio, E.; Rodríguez-Castellón, E. Nickel and cobalt phosphides as effective catalysts for oxygen removal of dibenzofuran: role of contact time, hydrogen pressure and hydrogen/feed molar ratio. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (6), 3403–3415.
- (186) Serrano, D. P.; García, R. A.; Vicente, G.; Linares, M.; Procházková, D.; Čejka, J. Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units. *J. Catal.* **2011**, *279* (2), 366–380.
- (187) Bykova, M. V.; Ermakov, D. Y.; Kaichev, V. V.; Bulavchenko, O. A.; Saraev, A. A.; Lebedev, M. Y.; Yakovlev, V. A. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *113–114*, 296–307.
- (188) Bykova, M. V.; Ermakov, D. Y.; Khromova, S. A.; Smirnov, A. A.; Lebedev, M. Y.; Yakovlev, V. A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol. *Catal. Today* **2014**, *220–222*, 21–31.
- (189) Nimmanwudipong, T.; Runnebaum, R. C.; Block, D. E.; Gates, B. C. Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions. *Energ. Fuel* **2011**, *25* (8), 3417–3427.
- (190) Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Takahashi, Y.; Nakamura, K. Water-gas-shift reaction on a Ni<sub>2</sub>P(001) catalyst: Formation of oxy-phosphides and highly active reaction sites. *J. Catal.* **2009**, *262* (2), 294–303.
-

- (191) Zhang, Y.; Hanayama, K.; Tsubaki, N. The surface modification effects of silica support by organic solvents for Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Commun.* **2006**, *7* (5), 251–254.
- (192) Ho, S.; Su, Y. Effects of Ethanol Impregnation on the Properties of Silica-Supported Cobalt Catalysts. *J. Catal.* **1997**, *168*, 51–59.
- (193) Moffat, A. J.; Johnson, M. M.; Clark, A. Thermal decomposition of Ammonium Y Zeolite. *J. Catal. Rev.* **1970**, *3* (18), 348–351.
- (194) Bright, W. E. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 706.
- (195) Bezrodna, T.; Puchkovska, G.; Shimanovska, V. Pyridine-TiO<sub>2</sub> surface interaction as a probe for surface active centers analysis. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *214*, 222–231.
- (196) Rene, L. Mesoporous titania : effect of thermal treatment on the texture and acidic properties. **2005**, *59*, 994–997.
- (197) Zaki, M. I.; Hasan, M. A.; Al-Sagheer, F. A.; Pasupulety, L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *190* (3), 261–274.
- (198) Travert, A.; Vimont, A.; Sahibed-dine, A.; Daturi, M.; Lavalley, J. Use of pyridine CH (D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides. **2006**, *307*, 98–107.
- (199) Gorte, R. J. What do we know about the acidity of solid acids? *Catal. Letters* **1999**, *62*, 1–13.
- (200) Parker, L. M.; Bibby, D. M.; Meinhold, R. H. An evaluation by t.d./m.s. of the use of weak bases (ammonia, primary amines and pyridine) as probes for the study of zeolite acid sites. *Zeolites* **1985**, *5*, 384–388.
- (201) Hunns, J. A.; Arroyo, M.; Lee, A. F.; Escola, J. M.; Serrano, D.; Wilson, K. Hierarchical mesoporous Pd/ZSM-5 for the selective catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol to methylcyclohexane. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *6*, 2560–2564.
- (202) Do, P. T. M.; Foster, A. J.; Chen, J.; Lobo, R. F. Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt–Ni and Pt–Co catalysts. *Green Chem.* **2012**, *14* (5), 1388.

- 
- (203) Wan, H.; Chaudhari, R. V.; Subramaniam, B. Catalytic Hydroprocessing of p-Cresol: Metal, Solvent and Mass-Transfer Effects. *Top. Catal.* **2012**, *55* (3–4), 129–139.
- (204) Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* **2002**, *81*, 1051–1063.
- (205) Knezevic, D.; Swaaij, W. P. M. van; Kersten, S. R. A. Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4731–4743.
- (206) Wildschut, J.; Iqbal, M.; Mahfud, F. H.; Cabrera, I. M.; Venderbosch, R. H.; Heeres, H. J. Insights in the hydrotreatment of fast pyrolysis oil using a ruthenium on carbon catalyst. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (7), 962.
- (207) Sitthisa, S.; Resasco, D. E. Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni. *Catal. Letters* **2011**, *141* (6), 784–791.
- (208) Tang, Y.; Yu, W.; Mo, L.; Lou, H.; Zheng, X. One-Step Hydrogenation - Esterification of Aldehyde and Acid to Ester over Bifunctional Pt Catalysts: A Model Reaction as Novel Route for Catalytic Upgrading of Fast Pyrolysis Bio-Oil. *Energ. Fuel* **2008**, *22* (19), 3484–3488.
- (209) Saidi, M.; Samimi, F.; Karimipourfard, D.; Nimmanwudipong, T.; Gates, B. C.; Rahimpour, M. R. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (1), 103.
- (210) Joshi, N.; Lawal, A. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *74*, 1–8.





# ANEXO I

---



---

Tabla 2.1. Ventajas e inconvenientes del uso de la biomasa como fuente de energía <sup>11</sup> .....	16
Tabla 2.2. Tipos de pirólisis y condiciones de reacción <sup>32</sup> .....	23
Tabla 2.3. Propiedades del bio-oil de pirólisis rápida y del crudo del petróleo.....	26
Tabla 2.4. Clasificación de los catalizadores más empleados en reacciones de HDO.....	33
Tabla 4.1. Condiciones de reacción compuestos modelo.....	87
Tabla 4.2. Condiciones del análisis cromatográfico de líquidos.....	88
Tabla 4.3. Condiciones de análisis en GC-MS.....	89
Tabla 4.4. Condiciones del análisis cromatográfico de gases.....	91
Tabla 5.1. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: composición química obtenida mediante ICP-OES.....	98
Tabla 5.2. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: propiedades texturales.....	107
Tabla 5.3. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: propiedades texturales.....	128
Tabla 5.4. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: composición química obtenida mediante ICP-OES.....	131
Tabla 5.5. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: propiedades texturales.....	167
Tabla 5.6. Estudio del uso del etanol como co-disolvente: composición química obtenida mediante ICP-OES y dispersión de la fase activa calculada a partir de H <sub>2</sub> -TPD.....	169
Tabla 5.7. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: composición química obtenida mediante ICP-OES.....	179
Tabla 5.8. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: propiedades texturales.....	183
Tabla 5.9. Composición elemental y poder calorífico superior del bio-oil catalítico en base libre de agua*.....	196
Tabla 5.10 Principales familias de compuestos en el bio-oil catalítico.....	197
Tabla 5.11. Composición elemental y poder calorífico superior de las fases acuosas y orgánicas obtenidas (* base libre de agua).....	199

---



# ANEXO II

---



---

Figura 2.1. Consumo de energía primaria mundial en 2014 <sup>1</sup> .....	13
Figura 2.2. Estructura primaria de la celulosa.....	17
Figura 2.3. Estructura primaria de la hemicelulosa.....	17
Figura 2.4. Estructura química de la lignina.....	18
Figura 2.5. Etapas principales del proceso de gasificación de biomasa.....	21
Figura 2.6. Diagrama de flujo de un proceso de “flash pirólisis” con reactor de lecho burbujeante <sup>33</sup> .....	25
Figura 2.7. Compuestos orgánicos presentes en el bio-oil.....	26
Figura 2.8. Reacciones principales y secundarias en el proceso de HDO <sup>41,46</sup> .....	32
Figura 2.9. Centro ácido tipo Brønsted en una zeolita.....	43
Figura 2.10. Formación de centros ácidos tipo Lewis en una zeolita.....	44
Figura 2.11. Estructura tridimensional de la zeolita Beta.....	45
Figura 2.12. Estructura tridimensional de la zeolita ZSM-5.....	46
Figura 2.13. Mecanismo de cristalización de la zeolita ZSM-5 de porosidad jerarquizada <sup>114</sup> .....	47
Figura 2.14. Esquema del mecanismo de síntesis del material SBA-15 <sup>122</sup> .....	49
Figura 2.15. Síntesis de materiales mesoestructurados de carbón.....	52
Figura 3.1. Objetivos planteados en la presente Tesis Doctoral.....	56
Figura 4.1. Secuencia de síntesis del material Al-SBA-15.....	63
Figura 4.2. Secuencia de síntesis de la zeolita h-ZSM-5.....	67
Figura 4.3. A) Isoterma adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77K, B) curva t C) distribución de tamaño de poro aplicando el modelo BJH.....	71
Figura 4.4. A) Isoterma adsorción-desorción de Ar a 87 K, B) distribución de tamaño de poro y curva de volumen acumulado determinados aplicando el método NL-DFT.....	72
Figura 4.5. Micrografía TEM de un fosfuro de níquel soportado sobre Al-SBA-15.....	77
Figura 4.6. Perfil de TPR-H <sub>2</sub> para el material Ni-P/Al-SBA-15.....	78
Figura 4.7. Perfil de TPD-NH <sub>3</sub> para el material h-ZSM-5.....	80

---

Figura 4.8. Análisis termogravimétrico de h-ZSM-5 saturada con n-propilamina.....	82
Figura 4.9. Secuencia sencilla de un solo pulso (RMN 1-pulso).....	84
Figura 4.10. Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al del material h-Beta.....	85
Figura 4.11. Instalación experimental y esquema del reactor 100 ML EZE-Seal®.....	86
Figura 4.12. Instalación experimental utilizada en las reacciones HDO de m-cresol.....	86
Figura 4.13. Cromatograma GC-MS típico de la fase líquida obtenida en la reacción HDO de guayacol.....	90
Figura 4.14. Cromatograma GC-MS típico de la fase orgánica obtenida en la reacción HDO de bio-oils de pirólisis.....	90
Figura 4.15. Análisis termogravimétrico del catalizador Ni-P/h-ZSM-5 usado en reacción.....	92
Figura 5.1. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: análisis de DRX a bajo (A, C y E) y alto ángulo (B, D y F).....	100
Figura 5.2. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: imágenes TEM de los catalizadores reducidos y pasivados.....	103
Figura 5.3. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: distribución de tamaños de partículas.....	104
Figura 5.4. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K (A-C) y distribución de tamaños de poro (D-F).....	106
Figura 5.5. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> .....	109
Figura 5.6. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: conversión de fenol, grado de HDO (%) y grado de HDA (%).....	112
Figura 5.7. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: perfiles de TPR-H <sub>2</sub> .....	114
Figura 5.8. Perfiles de TPR-H <sub>2</sub> correspondientes al Mo-P/Al-SBA-15, (a) calcinado, (b) reducido, (c) reducido y activado “in situ” a 220 °C y (d) calcinado y reducido “in situ” a 650 °C.....	116
Figura 5.9. Mecanismos de reacción en el proceso de HDO de fenol: (1) hidrogenolisis/deshidratación, (2) hidrogenación, (3) alquilación, (4) eterificación, (5) isomerización, (6) desalquilación y deseterificación.....	117



---

Figura 5.10. Fosfuros metálicos soportados sobre materiales mesoporosos: selectividades de productos de reacción (%) (MCP-Metilciclopentano, CH-Ciclohexano, CHE-Ciclohexeno, BEN-Benceno, CH-Ona-Ciclohexanona y CH-OL-Ciclohexanol).....	119
Figura 5.11. Evolución con el tiempo de la conversión de fenol y selectividades (%) sobre Ni <sub>2</sub> P y Co <sub>2</sub> P soportados en Al-SBA-15.....	120
Figura 5.12. Conversión, selectividad (%) y grado HDO (%) usando Ni-P/Al-SBA-15 y Ni <sup>0</sup> /Al-SBA-15 en la reacción HDO de fenol.....	122
Figura 5.13. Esquema simplificado de la reacción HDO de fenol sobre el material Ni-P/Al-SBA-15.....	123
Figura 5.14. Conversión, selectividad (%) y grado HDO (%) para el catalizador Ni-P/Al-SBA-15 fresco y usado.....	124
Figura 5.15. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A y B) y distribuciones de tamaño de poro empleando el método NL-DFT (C y D).....	127
Figura 5.16. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: análisis de DRX a alto ángulo.....	130
Figura 5.17. Espectros de RMN de <sup>31</sup> P de los materiales reducidos Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-Beta.....	132
Figura 5.18. Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al de los materiales reducidos Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-Beta y los correspondientes materiales zeolíticos de partida.....	133
Figura 5.19. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: imágenes TEM.....	135
Figura 5.20. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: distribución de tamaño de partícula.....	136
Figura 5.21. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> .....	137
Figura 5.22. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: perfiles de TPR-H <sub>2</sub> .....	139
Figura 5.23. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: conversión de fenol y eficiencias de HDO y HDA.....	140

---

Figura 5.24. Conversión de fenol y selectividades (%) para h-ZSM-5 y h-Beta.....	142
Figura 5.25. Fosfuros metálicos soportados sobre zeolitas de porosidad jerarquizada: selectividades de productos de reacción (%) (CP-Ciclopentano, MCP-Metilciclopentano, MCPE-Metilciclopenteno CH-Ciclohexano, CHE-Ciclohexeno, BEN-Benceno, CH-Ona-Ciclohexanona y CH-OL-Ciclohexanol).....	143
Figura 5.26. Evaluación con el tiempo de la conversión de fenol y selectividades (%): A) Ni-P/h-ZSM-5 y B) Co-P/h-ZSM-5.....	145
Figura 5.27. Conversión, selectividad (%) y grado HDO (%) para el catalizador Ni-P/h-ZSM-5 fresco y regenerado.....	146
Figura 5.28. Conversión de fenol y selectividades (%) para Co-P/hZSM-5 y Co-P/h-Beta reducidos a 650 y 750 °C.....	148
Figura 5.29. Análisis de DRX a alto ángulo del catalizador Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.....	149
Figura 5.30. Isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A) y distribuciones de tamaño de poro empleando el método NL-DFT (B) del material Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.....	150
Figura 5.31. Distribución de tamaño de partícula del material Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.....	150
Figura 5.32. Perfiles TPD-NH <sub>3</sub> del catalizador Co-P/h-ZSM-5 reducido a 650 y 750 °C.....	151
Figura 5.33. Conversión de guayacol y eficiencias de HDO y HDA para los materiales Ni-P/h-ZSM-5, Co-P/h-ZSM-5 (750 RED) y Ni-P/Al-SBA-15.....	154
Figura 5.34. Comparación de perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> de los materiales Ni-P/h-ZSM-5, Ni-P/Al-SBA-15 y Co-P/h-ZSM-5 (750 RED).....	155
Figura 5.35. Esquema de reacción en el proceso de HDO de guayacol: hidrogenolisis (DDO), hidrogenación (HYD), desmetoxilación (DMO), transalquilación (TRA), isomerización (ISO) y desmetilación (DME)...	158
Figura 5.36. Selectividades (%) alcanzadas en la reacción HDO de guayacol (CP-Ciclopentano, C6-Hexano, MCP-Metilciclopentano, CH-Ciclohexano, MCH-Metilciclohexano, MCOH-Metoxiciclohexano, BEN-Benceno, HCMP-Hidroximetilciclopentano, TOL-Tolueno, ANI-Anisol, CH-OL-Ciclohexanol, 1MCH12-OL-1-Metilciclohexano-1,2-diol, VER-Veratrol, MGUA-Metilguayacol y FEN-Fenol).....	160

---

Figura 5.37. Conversión de guayacol, eficiencias de HDO y HDA (%) (A) y selectividades (B) a diferentes tiempos de reacción usando el material Ni-P/h-ZSM-5.....	162
Figura 5.38. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: análisis de DRX a alto ángulo (A) y ampliación de la región 40-42 ° (B).....	166
Figura 5.39. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A) y distribución de tamaños de poro empleando el método NL-DFT (B).....	166
Figura 5.40. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: imágenes TEM y distribución de tamaño de partícula.....	168
Figura 5.41. Perfiles de TPR-H <sub>2</sub> correspondientes a los materiales Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et).....	171
Figura 5.42. Perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> correspondientes a los materiales Ni-P/h-ZSM-5 y Ni-P/h-ZSM-5 (40Et).....	172
Figura 5.43. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: conversión de guayacol y eficiencias de HDO y HDA tras 1 h (A) y 2 h (B) de reacción.....	173
Figura 5.44. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: selectividades (%) alcanzadas en la reacción HDO de guayacol tras 1 h de reacción.....	174
Figura 5.45. Estudio del uso de etanol como co-disolvente: selectividades (%) alcanzadas en la reacción HDO de guayacol tras 2 h de reacción.....	175
Figura 5.46. Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-P/hZSM-5, Ni-P/hZSM-5 (20Et) y Ni-P/hZSM-5 (40Et) usados, tras 2 h de reacción.....	176
Figura 5.47. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: análisis de DRX a alto ángulo.....	180
Figura 5.48. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: imágenes TEM (A, C y E) y distribución de tamaño de partícula (B, D y F).....	181
Figura 5.49. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K (A) y distribución de tamaños de poro empleando el método NL-DFT (B).....	182
Figura 5.50. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: espectros DRIFTS en la región de las vibraciones de piridina.....	184

---

Figura 5.51. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: análisis termogravimétrico de los materiales saturados con n-propilamina.....	186
Figura 5.52. Vías de reacción en el proceso de HDO de m-cresol: (1) isomerización (2) hidrogenación y (3) deshidratación.....	189
Figura 5.53. Conversión y selectividades (%) alcanzadas en las reacciones HDO de m-cresol.....	190
Figura 5.54. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: conversión total de m-cresol, grado de HDO (%) y grado de HDA (%) tras 6 h de reacción.....	191
Figura 5.55. Modificación de la concentración de Ni <sub>2</sub> P: dispersión y TOF (min <sup>-1</sup> ).....	193
Figura 5.56. Rendimiento másico de productos (A) y composición de gases (B) obtenidos en las reacciones de HDO térmico y catalítico. (C1-C4) <sub>p</sub> : parafinas y (C1-C4) <sub>o</sub> :olefinas.....	198
Figura 5.57. Distribución del oxígeno en los productos de reacción.....	200
Figura 5.58. Distribución de compuestos orgánicos tras reacción clasificados por familias.....	201
Figura 5.59. Esquema de reacciones propuesto para el proceso de HDO de bio-oil: hidrogenolisis (DDO), hidrogenación (HYD), repolimerización (R-POL), hidrogenación-esterificación (HYD-EST), hidrocraqueo (HYC) y descomposición térmica (DTR).....	202
Figura 5.60. Diagrama de Sankey del proceso HDO catalítico.....	205



