

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores bimetálicos de
RuCu/TiO₂-ZrO₂ en hidrodeshidrogenación de fenol e
hidrosulfuración de DBT

Tesis que presenta:

I.Q. Jessica Torres Cervantes

Matrícula: 2192802692

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza (Presidente)

Dra. Julia Aguilar Pliego (Secretaria)

Dr. José Felipe Sánchez Minero (Vocal)

Iztapalapa, Ciudad de México, a 13 de mayo del 2022

Agradecimientos

Al Dr. José Antonio de los Reyes, por sus enseñanzas, su tiempo, sus consejos y su apoyo siempre.

A los miembros del jurado Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. Carlos Omar Castillo Araiza y Dr. José Felipe Sánchez Minero por su tiempo y retroalimentación que enriquecieron este trabajo.

Al posgrado en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por la oportunidad de formar parte

Al CONACYT por la beca recibida (cvu: 1001847).

A mis padres, hermano y mi Michi por brindarme su cariño y apoyo incondicional. Su ejemplo es el motor que me anima a seguir adelante a pesar de la adversidad.

A Jorge por su amor y comprensión pero sobre todo por siempre creer en mi incluso cuando yo no lo hago, gracias por acompañarme sin dudar en mis nuevos proyectos y ambiciones.

A mi mejor amigo Eduardo por las conversaciones profundas, su cariño y amistad incondicional. Gracias por ser mi fan 1.1.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Catálisis Ambiental: Diego, Cindy, Itzayana, Víctor y en especial a Reyna por su amistad y el apoyo, comentarios y discusiones que fueron clave para la culminación de este proyecto.

A mis compañeros de generación de la maestría Isaac, Alejandro, Jonathan, Dante, Osvaldo y Daniela por su amistad, su apoyo en los momentos de crisis y todos los momentos que compartimos juntos.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 BIOCOMBUSTIBLES.....	2
1.2 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	2
1.3 BIOACEITE	4
1.4 MÉTODOS PARA MEJORAR EL BIOACEITE.....	5
1.5 HIDRODESOXIGENACIÓN	6
1.6 HIDRODESULFURACIÓN.....	10
1.7 COPROCESAMIENTO.....	12
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 PRINCIPALES CATALIZADORES PARA HDO	14
2.2 CATALIZADORES EN HDS.....	21
2.3 CATALIZADORES UTILIZADOS EN COPROCESAMIENTO	23
2.4 EFECTO DEL SOPORTE	25
2.4.1 TiO_2	26
2.4.2 ZrO_2	27
2.4.3 TiO_2-ZrO_2	29
3 CONCLUSIONES DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	32
4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	33
4.1 HIPÓTESIS	33
4.2 OBJETIVO GENERAL.....	33
4.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
5 METODOLOGÍA	34
5.1 SÍNTESIS DE SOPORTES.....	34
5.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	35
5.3 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	36
5.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA	37
5.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	38
5.5.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	38
5.5.2 Desorción a temperatura programada (TPD – NH_3).....	38
5.5.3 Fisisorción de N_2	39
5.5.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	39

5.6 MODELO CINÉTICO.....	40
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
6.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE	44
6.1.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	44
6.1.2 Difracción de rayos x (DRX).....	46
6.2 HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL.....	48
6.2.1 Actividad Catalítica	48
6.2.2 Rendimiento de productos	51
6.2.3 Conclusiones.....	54
6.3 HIDRODESULFURACIÓN DE DBT	55
6.3.1 Actividad catalítica.....	55
6.3.2 Rendimiento de productos	55
6.3.3 Conclusiones.....	57
6.4 COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT	57
6.4.1 Actividad Catalítica	57
6.4.2 Rendimiento de productos	62
6.4.3 Conclusiones.....	67
6.5 MODELO CINÉTICO EN LA HDO DE FENOL	68
6.5.1 Estimación de parámetros en la hidrodesoxigenación de Fenol.....	68
6.5.2 Factor de sinergia en la actividad de los catalizadores bimetálicos	69
6.5.3 Validación de modelo en la hidrodesoxigenación de Fenol	70
6.6 MODELO CINÉTICO EN LA HDS DE DBT	72
6.6.1 Estimación de parámetros en la Hidrodesulfuración de DBT	72
6.6.2 Factor de promoción	73
6.6.3 Validación de Modelo en HDS de DBT	74
6.7 MODELOS CINÉTICOS EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT	75
6.7.1 Hidrodesoxigenación de fenol en el coprocesamiento con DBT	75
6.7.2 Validación del modelo de la HDO de fenol en el coprocesamiento	78
6.7.3 Hidrodesulfuración de DBT en el coprocesamiento con fenol	79
6.7.4 Validación del modelo de la HDS de DBT en el coprocesamiento.....	80
6.8 CONCLUSIONES DEL ESTUDIO CINÉTICO	82
6.9 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	83
6.9.1 Efecto en la reducción	83
6.9.2 Efecto de la acidez.....	88

7 CONCLUSIONES	92
8 TRABAJO A FUTURO.....	94
9 REFERENCIAS.....	95
APÉNDICE A. GENERALIDADES DEL TiO_2 Y ZrO_2.....	106
APÉNDICE B. ANÁLISIS TEÓRICO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	107
APÉNDICE C. CONVERSIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO	108

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. COMPONENTES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA [6]	3
FIGURA 2. VÍAS DE REACCIÓN PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOLES.....	7
FIGURA 3. ESCALA DE REACTIVIDAD DE GRUPOS OXIGENADOS EN CONDICIONES DE HIDROTRATAMIENTO [17].....	8
FIGURA 4. MECANISMO DE LAS POSIBLES RUTAS DE REACCIÓN PARA LA HDO DE FENOL [20]	10
FIGURA 5. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDS DE DBT [26].....	12
FIGURA 6. MECANISMO DE HDO CON CATALIZADORES DE METALES NOBLES(NM) SOPORTADOS [35].....	16
FIGURA 7. MECANISMO DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS CON UN METAL CAPAZ DE DISOCIAR HIDRÓGENO Y OTRO OXOFÍLICO EN LA INTERACCIÓN CON COMPUESTOS OXIGENADOS. [37]	18
FIGURA 8. MODELO DE HINO Y ARATA PARA EL SITIO ACTIVO DE ZIRCONIA SULFATADA QUE CONTIENE LOS SITIOS DE LEWIS Y DE BRØNSTED. [59] [60]	28
FIGURA 9. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE FASES DEL SISTEMA TiO ₂ -ZrO ₂	30
FIGURA 10. ÁREA ESPECÍFICA Y ACIDEZ DE LA TiO ₂ -ZrO ₂ A VARIAS COMPOSICIONES. (o) ÁREA ESPECÍFICA, (∇) FUERZA ÁCIDA H ₀ ≤+4.8, (□) FUERZA ÁCIDA H ₀ ≤ -3.0 [61].....	31
FIGURA 11. ESQUEMA DE REACTOR DE LECHO FIJO DE VIDRIO DE BOROSILICATO PARA LA REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES.	36
FIGURA 12. ESQUEMA DE REACTOR BATCH PARR 5500 PARA LA REALIZACIÓN DE LA HDS DE DBT, LA HDO DE FENOL Y EL COPROCESAMIENTO DE AMBOS.....	38
FIGURA 13. ESQUEMA DE REACCIÓN SIMPLIFICADO PARA LA HDO DE FENOL	40
FIGURA 14. ESQUEMA DE REACCIÓN SIMPLIFICADO PARA LA HDS DE DBT	42
FIGURA 15. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ DEL SOPORTE DE TiO ₂ -ZrO ₂ CALCINADO A 500°C.....	44
FIGURA 16. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO PARA EL SOPORTE TZ CALCINADO A 500°C.	46
FIGURA 17. DIFRACTOGRAMAS DEL SOPORTE TiO ₂ -ZrO ₂ EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN A A)500°C Y B)700°C.	47
FIGURA 18. COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES DE DESAPARICIÓN DEL FENOL PARA LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Cu/TZ, Ru/TZ Y LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS RuCu/TZ EN LA HDO DE FENOL A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	48
FIGURA 19. COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES DE FENOL PARA LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Ru _{0.8} /TiO ₂ *, Ru _{0.8} /ZrO ₂ * EN LA HDO DE FENOL A 320°C Y 800 PSI DE H ₂ Y Ru ₃ /TZ EN LA HDO DE FENOL A 300°C Y 800 PSI DE H ₂ . * [76].....	50
FIGURA 20. COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES DE FENOL PARA LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Ru _{0.8} /TiO ₂ *, Ru _{0.8} /ZrO ₂ EN LA HDO DE FENOL A 320°C Y 800 PSI DE H ₂ Y Ru ₃ /TZ EN LA HDO DE FENOL A 300°C Y 800 PSI DE H ₂ EN FUNCIÓN DE (MOLÉCULA DE FENOL CONVERTIDA/ ÁTOMO DE METAL S)	50
FIGURA 21. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL PARA LOS CATALIZADORES: A)Cu ₅ /TZ, B)Cu ₈ /TZ, C)Cu ₁₀ /TZ, D)Cu ₁₅ /TZ.	52
FIGURA 22. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL PARA LOS CATALIZADORES: A) Ru ₃ /TZ, B) Ru ₃ Cu ₈ /TZ, C) Ru ₃ Cu ₁₀ /TZ, D) Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ.	53

FIGURA 23.A)SELECTIVIDAD AL 5% DE CONVERSIÓN DE FENOL EN LOS CATALIZADORES DE Cu5/TZ, Cu8/TZ, Cu10/TZ Y Cu15/TZ EN LA HDO DE FENOL. B) SELECTIVIDAD AL 20% DE CONVERSIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Ru3/TZ, Ru3Cu8/TZ, Ru3Cu10/TZ Y Ru3Cu15/TZ EN LA HDO DE FENOL.....	54
FIGURA 24. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DIBENZOTIOFENO PARA LOS CATALIZADORES: A)Ru3/TZ, B)Ru3Cu15/TZ EN LA HDS A 300°C Y 800 PSI DE H ₂ CON UN CONCENTRACIÓN INICIAL DE 50 PPM S.....	56
FIGURA 25. SELECTIVIDAD AL 20% DE CONVERSIÓN DE DBT EN LOS CATALIZADORES DE Ru3/TZ Y Ru3Cu15/TZ EN LA HDS.....	56
FIGURA 26. COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES DE DESAPARICIÓN DEL FENOL PARA Ru0.5/TiO ₂ , Ru3/TZ Y Ru3Cu15/TZ CON UNA CONCENTRACIÓN INICIAL DE 50 PPM S.....	58
FIGURA 27. COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES DE DESAPARICIÓN DEL FENOL PARA Ru3Cu15/TZ CON DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES: 50 PPM S, 100 PPM S Y 200 PPM S. EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	58
FIGURA 28. COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES DE DESAPARICIÓN DEL DIBENZOTIOFENO PARA: Ru0.5/TiO ₂ , Ru3/TZ Y Ru3Cu15/TZ CON UNA CONCENTRACIÓN INICIAL DE 50 PPM S EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	59
FIGURA 29. COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES DE DESAPARICIÓN DEL DIBENZOTIOFENO PARA Ru3Cu15/TZ CON DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES 50 PPM S, 100 PPM S Y 200 PPM S EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	60
FIGURA 30. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL PARA LOS CATALIZADORES: A) Ru0.5/TiO ₂ , B) Ru3/TZ Y C) Ru3Cu15/TZ EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂ CON UNA CONCENTRACIÓN INICIAL DE 50 PPM S.....	62
FIGURA 31. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DBT PARA LOS CATALIZADORES: A) Ru0.5/TiO ₂ , B) Ru3/TZ Y C) Ru3Cu15/TZ EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂ CON UNA CONCENTRACIÓN INICIAL DE 50 PPM S.....	63
FIGURA 32. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL PARA Ru3Cu15/TZ CON CONCENTRACIONES INICIALES: A)50 PPM S, B)100 PPM S Y C)200 PPM S EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	64
FIGURA 33. RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DBT PARA Ru3Cu15/TZ CON CONCENTRACIONES INICIALES: A)50 PPM S, B)100 PPM S Y C)200 PPM S EN EL COPROCESAMIENTO DE FENOL Y DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	65
FIGURA 34. SELECTIVIDAD AL 10% DE CONVERSIÓN EN LOS CATALIZADORES DE Ru0.5/TiO ₂ , Ru3/TZ Y Ru3Cu15/TZ EN EL COPROCESAMIENTO DE A)FENOL Y B)DBT.....	66
FIGURA 35. SELECTIVIDAD AL 10% DE CONVERSIÓN EN EL CATALIZADOR Ru3Cu15/TZ EN EL COPROCESAMIENTO DE A) FENOL Y B) DBT.	67
FIGURA 36. ESQUEMA DE REACCIÓN SIMPLICADO DE LA HDO DE FENOL.	69

FIGURA 37. FACTOR DE SINERGIA EN LA ACTIVIDAD DE HIDROGENÓLISIS (k_1) E HIDROGENACIÓN (k_2) DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS.	70
FIGURA 38. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE HDO OBTENIDO EXPERIMENTALMENTE CON LO DETERMINADO A PARTIR DEL MODELO PROPUESTO PARA LOS CATALIZADORES A) Cu5/TZ, B) Cu8/TZ, C) Cu10/TZ Y D) Cu15/TZ.	71
FIGURA 39. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE HDO OBTENIDO EXPERIMENTALMENTE CON LO DETERMINADO A PARTIR DEL MODELO PROPUESTO PARA LOS CATALIZADORES A) Ru3/TZ, B) Ru3Cu8/TZ, C) Ru3 Cu10/TZ Y D) Ru3Cu15/TZ.	72
FIGURA 40. ESQUEMA DE REACCIÓN SIMPLIFICADO PARA LA HDS DE DBT.	73
FIGURA 41. FACTOR DE PROMOCIÓN DEBIDO AL COBRE EN EL CATALIZADOR BIMETÁLICO Ru3Cu15/TZ EN LA HDS DE DBT.	74
FIGURA 42. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE HDS OBTENIDO EXPERIMENTALMENTE CON LO DETERMINADO A PARTIR DEL MODELO PROPUESTO PARA LOS CATALIZADORES A) Ru3/TZ Y B) Ru3Cu15/TZ.	74
FIGURA 43. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE HDO EN EL COPROCESAMIENTO OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS DETERMINADOS A PARTIR DEL MODELO PROPUESTO PARA LOS CATALIZADORES A) Ru0.5/TiO ₂ , B) Ru3/TZ Y C) Ru3Cu15/TZ A 50 PPM S.	78
FIGURA 44. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE HDO EN EL COPROCESAMIENTO OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS DETERMINADOS A PARTIR DEL MODELO PROPUESTO PARA EL CATALIZADOR Ru3Cu15/TZ A 100 PPM S Y 200 PPM S.	79
FIGURA 45. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE HDS EN EL COPROCESAMIENTO OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS DETERMINADOS A PARTIR DEL MODELO PROPUESTO PARA LOS CATALIZADORES A) Ru3/TZ Y B) Ru3Cu15/TZ A 50 PPM S.	80
FIGURA 46. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DE HDS EN EL COPROCESAMIENTO OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS DETERMINADOS A PARTIR DEL MODELO PROPUESTO PARA EL CATALIZADOR Ru3Cu15/TZ A 100 PPM S Y 200 PPM S.	81
FIGURA 47. PERFILES DE REDUCCIÓN DE TPR PARA A) TiO ₂ -ZrO ₂ , B) Cu5/TZ, C) Cu8/TZ, D) Cu10/TZ Y E) Cu15/TZ.	84
FIGURA 48. PERFILES DE REDUCCIÓN DE TPR PARA F) Ru3/TZ, G) Ru3Cu8/TZ, H) Ru3Cu10/TZ Y I) Ru3Cu15/TZ.	85
FIGURA 49. PERFILES DE TPD DE NH ₃ PARA LOS CATALIZADORES A) Cu8/TZ B) Cu10/TZ C) Cu15/TZ.	88
FIGURA 50. PERFILES DE TPD DE NH ₃ PARA LOS CATALIZADORES A) Ru3/TZ B) Ru3Cu8/TZ C) Ru3Cu10/TZ D) Ru3Cu15/TZ.	89
FIGURA 51. VELOCIDAD INICIAL DE FENOL VS ACIDEZ TOTAL EN LA HDO DE FENOL.	91
FIGURA 52. SELECTIVIDAD DE HIDROGENACIÓN VS ACIDEZ TOTAL EN LA HDO DE FENOL.	91
FIGURA 53. CAMBIOS EN EL ÁREA ESPECÍFICA Y LA FORMA CRISTALINA DE ZrO ₂ POR TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.	106
FIGURA 54. CONVERSIÓN DE FENOL VS. TIEMPO PARA Cu5/TZ, Cu8/TZ, Cu10/TZ Y Cu15/TZ EN LA HDO A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	108
FIGURA 55. CONVERSIÓN DE FENOL VS. TIEMPO PARA Ru3/TZ, Ru3Cu8/TZ, Ru3Cu10/TZ Y Ru3Cu15/TZ EN LA HDO A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	108

FIGURA 56. CONVERSIÓN DE DBT VS. TIEMPO PARA Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ EN LA HDS A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	109
FIGURA 57. CONVERSIÓN DE FENOL VS. TIEMPO PARA Ru/TiO ₂ , Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ EN LA HDO EN COPROCESAMIENTO CON DBT A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	109
FIGURA 58. CONVERSIÓN DE DBTL VS. TIEMPO PARA Ru/TiO ₂ , Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ EN LA HDS EN COPROCESAMIENTO CON FENOL A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	110
FIGURA 59. CONVERSIÓN DE FENOL VS. TIEMPO PARA Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ EN LA HDO EN COPROCESAMIENTO CON DBT CON 50 PPMS, 100 PPMS Y 200 PPMS A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	110
FIGURA 60. CONVERSIÓN DE DBT VS. TIEMPO PARA Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ EN LA HDS EN COPROCESAMIENTO CON FENOL CON 50 PPMS, 100 PPMS Y 200 PPMS A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	111

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE BIOACEITE DE PIRÓLISIS PROVENIENTE DE ASERRÍN DE PINO EN %P/P EN BASE SECA [12]	5
TABLA 2. ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN DE ENLACE [18]	8
TABLA 3. VALORES REPRESENTATIVOS DE LAS ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN DE ENLACE MEDIDAS A 298K TANTO DE METALES OXOFÍLICOS COMO HIDROGENANTES [37]	19
TABLA 4. RELACIONES MOLARES Y COMPOSICIONES DEL SOPORTE	34
TABLA 5. CARGAS NOMINALES METÁLICAS DE LOS CATALIZADORES A SINTETIZAR	35
TABLA 6. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL REACTOR BATCH PARA LA EVALUACIÓN CATALÍTICA	37
TABLA 7. DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN REACTOR BATCH	37
TABLA 8. PROPIEDADES TEXTURALES DEL SOPORTE TZ64 CALCINADO A 500°C	45
TABLA 9. VELOCIDADES INICIALES DE DESAPARICIÓN DE DIBENZOTIOFENO PARA LOS CATALIZADORES DE Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ EN LA HDS A 300°C Y 800 PSI DE H ₂	55
TABLA 10. FACTOR DE INHIBICIÓN RELATIVO EN LA HDO DE FENOL Y LA HDS DE DBT EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE AZUFRE.	61
TABLA 11. COMPARACIÓN DE PSEUDOCONSTANTES PARA LA HDO DE FENOL EN CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Cu/TZ Y BIMETÁLICOS DE RuCu/TZ.	69
TABLA 12. COMPARACIÓN DE PSEUDOCONSTANTES PARA LA HDS DE DBT EN CATALIZADORES DE Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ.....	73
TABLA 13. COMPARACIÓN DE PSEUDOCONSTANTES PARA LA HDO DE FENOL EN CATALIZADORES Ru _{0.5} /TiO ₂ , Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ A 50 PPM S.	75
TABLA 14. COEFICIENTES DE ENVENENAMIENTO EN LA HDO DE FENOL EN EL COPROCESAMIENTO CON CATALIZADORES Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ A 50 PPM S.	76
TABLA 15. COMPARACIÓN DE PSEUDOCONSTANTES PARA LA HDO DE FENOL EN CATALIZADORES Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ A 0 PPM S, 50 PPM S, 100 PPM S Y 200 PPM S.	76
TABLA 16. COEFICIENTES DE ENVENENAMIENTO EN LA HDO DE FENOL EN EL COPROCESAMIENTO CON EL CATALIZADOR DE Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ A 100 PPM S Y 200 PPM S.	77
TABLA 17. COMPARACIÓN DE PSEUDOCONSTANTES PARA LA HDS DE DBT EN CATALIZADORES Ru _{0.5} /TiO ₂ , Ru ₃ /TZ Y Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ A 50 PPM S.	79
TABLA 18. COMPARACIÓN DE PSEUDOCONSTANTES PARA LA HDS DE DBT EN CATALIZADORES Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ A 0 PPM S, 50 PPM S, 100 PPM S Y 200 PPM S.	81
TABLA 19. CONSUMO DE HIDRÓGENO OBTENIDAS A PARTIR DE LOS PERFILES DE TPR DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Cu/TZ, Ru/TZ Y LOS BIMETÁLICOS RuCu/TZ.	86
TABLA 20. CONCENTRACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS PARA LOS CATALIZADORES Cu ₈ /TZ, Cu ₁₀ /TZ Y Cu ₁₅ /TZ.	89
TABLA 21. CONCENTRACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS PARA LOS CATALIZADORES Ru ₃ /TZ, Ru ₃ Cu ₈ /TZ, Ru ₃ Cu ₁₀ /TZ, Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ.	90

NOMENCLATURA

4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
%p/p	Porcentaje peso a peso
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	Gama Alúmina
Al_2O_3	Alúmina (Óxido de aluminio)
Au	Oro
Ar	Argón
B	Benceno
BCH	Biciclohexano
BF	Bifenilo
BZF	Benzofurano
°C	Grados centígrados
C	Carbón
CeO_2	Ceria (Óxido de cerio)
CHANO	Ciclohexano
CHB	Ciclohexilbenceno
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
CoMo	Cobalto Molibdeno
CoMoS	Cobalto Molibdeno Sulfurado
Cu	Cobre
DBT	Dibenzotiofeno
DDO	Desoxigenación Directa
DDS	Desulfuración Directa
DRX	Difracción por rayos x
EDX	Espectrometría de rayos x
Fe	Hierro
H	Hidrógeno
H_2O	Agua
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrogenación
HHDBY	Hexahidrobenzotiofeno
H_2S	Ácido sulfhídrico
HY	Zeolita Y
HYD	Hidrogenación
K	Grado Kelvin
Kg	Kilogramo
LGO	Gasóleo ligero

MCP	Metilciclopentano
Mn	Manganeso
MnOx	Óxidos de Manganeso
MJ	Mega Joules
MPa	Mega Pascales
Ni	Níquel
NiMo	Níquel Molibdeno
NiMoS	Níquel Molibdeno sulfurado
NOx	Óxidos de Nitrógeno
Pd	Paladio
PFAD	Destilado de ácido graso de palma
Pt	Platino
ppm	Partes por millón
ReS₂	Disulfuro de Renio
Rh	Rodio
Ru	Rutenio
RuS₂	Sulfuro de Rutenio
s	segundos
SBA-15	Sílice mesoporosa
SiO₂	Sílice (Óxido de Silicio)
SOx	Óxidos de Azufre
TAU	Tautomerización
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
THDBT	Tetrahidrobenzotiofeno
TiO₂	Óxido de titanio
TPD	Desorción a Temperatura Programada
TPR	Reducción a Temperatura Programada
W	Wolframio
Zn	Zinc
ZrO₂	Zirconia (Óxido de zirconio)

1 Introducción

Los combustibles fósiles han sido la fuente de energía más empleada desde la revolución industrial, a mediados del siglo XVIII, hasta nuestros días. Sin embargo, el inevitable agotamiento de las reservas petroleras, así como el incremento en la demanda de energía debido al insaciable aumento de la población, han provocado crisis económicas y políticas importantes, poniendo en evidencia la dependencia que se tiene hacia ellos.

Además, el consumo de combustibles fósiles está íntimamente relacionado con el calentamiento global, debido a que los gases de efecto invernadero como el CO₂ generados durante la combustión son en gran parte responsables de la variación en la temperatura terrestre y de sus fatales consecuencias, como el deshielo en los polos causando el aumento en el nivel de los océanos.

Aunado a esto, la normatividad en materia de hidrocarburos cada vez es más estricta en la cantidad de contaminantes permitidos. De esta forma, se obliga a las compañías productoras a mejorar su tecnología con el fin de obtener combustibles lo más limpios posibles reduciendo la emisión de gases indeseables. Por ejemplo, en 2015 la comisión reguladora de energía en México lanzó la norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015 con las especificaciones de calidad de los petrolíferos. En ella se estipula que el diésel no deberá contener más de 15ppm de azufre y en el caso de las gasolinas el contenido máximo de azufre será de 30ppm en promedio. [1] Sin embargo, el problema del petróleo mexicano es su alto contenido en compuestos azufrados que puede llegar hasta 3.3% de azufre en peso en el petróleo Maya, representando un gran reto. [2]

Ante los problemas mencionados anteriormente, nuevas fuentes de energía se están investigando para sustituir a los combustibles fósiles. Entre ellas destacan los biocombustibles obtenidos de materia prima renovable como la biomasa.

A continuación, se describen de forma breve generalidades sobre los biocombustibles, la biomasa, el bioaceite y los métodos para mejorar el bioaceite como la hidroxigenación.

1.1 Biocombustibles

La principal ventaja de los biocombustibles es su bajo contenido en nitrógeno y azufre por lo que las emisiones de gases SO_x y NO_x son prácticamente insignificantes. En cuanto a la emisión de CO₂, ésta se incorpora en un ciclo cerrado del carbono, esto significa que el CO₂ liberado será reutilizado en el crecimiento de las mismas plantas que posteriormente servirán de biomasa para los biocombustibles. [3] Existen tres tipos de biocombustibles según su procedencia. Los de primera generación se derivan de cultivos alimenticios como el trigo, soya y caña de azúcar. Los de segunda generación que se producen a partir de cultivos no alimentarios o de materia lignocelulósica como madera, residuos forestales y agrícolas. Por último, los biocombustibles de tercera generación que se obtienen principalmente de algas. [4]

Desafortunadamente, los biocombustibles de primera generación compiten directamente con el sector alimenticio generando inseguridad alimentaria y alza en los precios de estos productos, afectando sobretodo a los sectores más pobres de la población. Por otro lado, los biocombustibles de tercera generación no compiten con el sector alimenticio pero las microalgas de las que se obtiene el biocombustible requieren diferentes nutrientes que muchas veces se obtienen de fertilizantes, los cuales a gran escala pudieran tener consecuencias nocivas en el medio ambiente. Además, éstos aún representan costos de inversión y mantenimiento muy elevados. Por lo cual, los biocombustibles de segunda generación resultan prometedores ya que no compiten con el sector alimenticio y revalorizan desechos disminuyendo su costo.

1.2 Biomasa Lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica se compone sobre todo de celulosa, hemicelulosa y lignina. La hemicelulosa es un heteropolisacárido y la celulosa un polisacárido, por lo que la biomasa se constituye aproximadamente de un 75% carbohidratos (hemicelulosa y celulosa), 20% lignina y 5% otros como aceites, grasas, proteínas, terpenos, alcaloides, terpenoides y ceras. Esta proporción varía en función del origen de la biomasa. [3, 5]

Los principales componentes orgánicos de la biomasa lignocelulósica se muestran en la Figura 1.

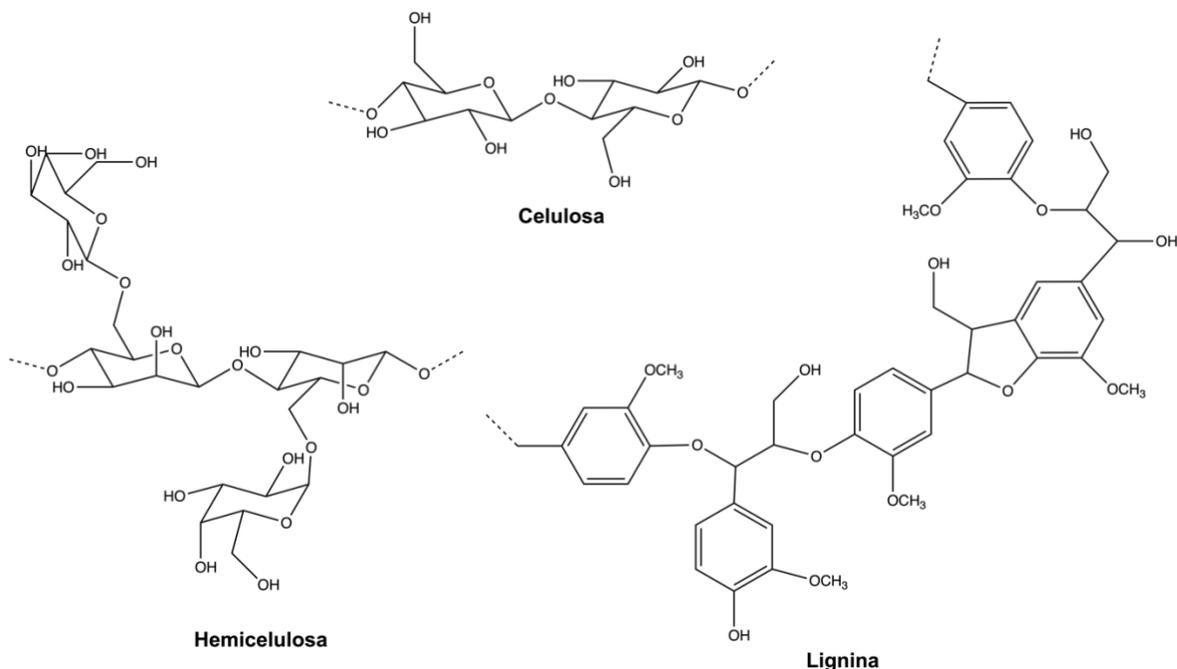


Figura 1. Componentes de la biomasa lignocelulósica [6]

La celulosa y la hemicelulosa están constituidos por monómeros cíclicos saturados con alto contenido de oxígeno. Por otro lado, la lignina es el compuesto más heterogéneo que contiene la biomasa ya que no posee una estructura cristalina definida como la celulosa y la hemicelulosa. Ésta se compone de estructuras poliméricas fenólicas que aportan rigidez y resistencia a las paredes celulares de los vegetales. Además, la lignina tiene especial interés debido a su alta relación H/C que le atribuye un aporte energético mayor en comparación a los demás componentes de la biomasa. [7]

Esta biomasa puede ser transformada por procesos bioquímicos como la transesterificación para obtener biodiesel o la fermentación para producir bioetanol. También existen métodos termoquímicos para tratar la biomasa como: la combustión directa para generar calor, la gasificación, la licuefacción y la pirólisis, obteniendo biocombustibles líquidos de los dos últimos. [4] Una de las diferencias más notables entre la vía bioquímica y la vía termoquímica es el tiempo necesario para la conversión de la biomasa, los procesos bioquímicos requieren un largo periodo de tiempo que pueden ser días. Por otra parte, la ruta termoquímica es más rápida pudiendo completarse en unas pocas horas. Además, otra diferencia radica en el hecho de que la materia lignocelulósica generalmente se obtiene como un subproducto o desecho de los procesos bioquímicos de la biomasa, por lo que su procesamiento por esta ruta puede ser complicado. En cambio, los métodos

termoquímicos son capaces de transformar por completo la biomasa y son flexibles para diferentes tipos de materia prima. [8]

La gasificación es un proceso que se lleva a cabo a altas temperaturas (1000 K) en presencia de oxígeno y la licuefacción es un proceso que requiere altas presiones de hidrógeno y tiene tiempos de residencia altos en comparación con la pirólisis. Estos factores elevan los costos de operación de estos métodos haciéndolos menos viables. [9]

Por otra parte, la pirólisis de la biomasa ha demostrado un alto potencial en la conversión de biomasa a biocombustibles líquidos, ya que se ha considerado un proceso eficiente y rentable. La pirólisis rápida se trata de un tratamiento de descomposición térmica de la materia orgánica a alta temperatura en ausencia de oxígeno con una rampa rápida de calentamiento (10^2 - 10^4 K/s), un tiempo de residencia corto (0.2-3.0 s) y una temperatura de craqueo moderada, lo que hace que las moléculas de polímero orgánico se degraden rápidamente en moléculas de cadena corta. Al mismo tiempo, minimiza el rendimiento de coque y gas. Los productos de pirólisis se pueden dividir en gas de pirólisis, carbón de pirólisis y bioaceite de pirólisis. El rendimiento de éstos depende en gran parte del tipo de biomasa utilizada y de las variables aplicadas durante el proceso de pirólisis, pero generalmente da un alto rendimiento de bioaceite de aproximadamente 80% p/p. [3] [8] [10]

1.3 Bioaceite

El bioaceite que se obtiene de la pirólisis se caracteriza por un alto contenido de compuestos oxigenados, alrededor del 45% p/p. Entre éstos se tienen compuestos como: ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, azúcares, furanos, fenoles, guayacoles, etc. Estos compuestos le atribuyen al bioaceite inestabilidad química y térmica, alta viscosidad, corrosividad y aún más importante baja densidad energética (15 - 19 MJ Kg⁻¹) comparada con la del combustible fósil (40 MJ Kg⁻¹). Además, de una alta polaridad que impide su miscibilidad con combustibles derivados del petróleo. Por lo que no es viable su implementación directa como biocombustible. No obstante, las propiedades del bioaceite se pueden mejorar sustancialmente mediante estrategias físicas, térmicas, químicas y catalíticas. [3] [10] [11]

1. Introducción

El bioaceite tiene una naturaleza muy complicada dada su variedad de compuestos orgánicos presentes, Por ejemplo, el bioaceite proveniente de aserrín de pino contiene los siguientes compuestos (Tabla 1):

Tabla 1. Composición de bioaceite de pirólisis proveniente de aserrín de pino en %p/p en base seca [12]

Compuestos	Composición %p/p en base seca
Ácidos	18.1
Ésteres	8.0
Aldehídos y Cetonas lineales	17.0
Cetonas Cíclicas	5.9
Furanos	5.8
Alcoholes	9.5
Éteres	0.8
Fenoles	15.3
Fenoles Alquilados	5.2
Éteres Fenólicos	10.0
Hidrocarburos	0.8
Otros Cíclicos Oxigenados	2.8
Compuestos Nitrogenados	1.5
Otros	14.6

1.4 Métodos para mejorar el bioaceite

Algunos de los métodos para mejorar el bioaceite de pirólisis incluyen el craqueo catalítico del gas de pirólisis, la emulsión y la hidrodeseoxigenación.

El craqueo catalítico del gas de pirólisis es un método en el que el catalizador se mezcla con la materia prima o se fija cerca de ella durante la pirólisis. En estas condiciones, el gas producido en la pirólisis entra en contacto con el catalizador y se elimina el oxígeno en forma de H₂O, CO₂ y CO. A pesar de que con este proceso se obtiene un bioaceite de alta calidad, éste produce una gran cantidad de coque (8-25%) y el rendimiento de biocombustibles es muy bajo. [10]

Otro método simple consiste en formar emulsiones mezclando el bioaceite con el diesel. Se trata de una forma sencilla de utilizar el bioaceite como combustible formando mezclas de bioaceite con diesel en proporciones de 25% p/p, 50% p/p y 75% p/p y agregando un surfactante al 1% p/p para contrarrestar su inmiscibilidad. Esto logró disminuir la viscosidad del bioaceite en un 10-20% y la corrosividad en un 50%. Sin embargo, tiene un alto costo, un gran consumo de energía y la corrosión que provoca en los motores sigue siendo muy severa. [10]

Sin embargo, uno de los métodos más prometedores para mejorar el bioaceite por eliminación de los compuestos oxigenados es la hidrodeshidrogenación (HDO) el cual se explica más adelante.

1.5 Hidrodeshidrogenación

El hidrotreamiento se trata de la reacción de compuestos orgánicos en presencia de hidrógeno a alta presión para eliminar heteroátomos de oxígeno (hidrodeshidrogenación), nitrógeno (hidrodeshidrogenación), azufre (hidrodeshidrogenación) y cloro (hidrodeshidrogenación).

La HDO es un método en donde se hidrotrea el bioaceite con hidrógeno en presencia de un catalizador para eliminar el heteroátomo de oxígeno. Por medio de esta reacción se producen además de agua como subproducto, hidrocarburos saturados e insaturados, como alquenos y aromáticos que tienen un alto valor. En este sentido, se prefiere la remoción de oxígeno, evitando las reacciones de descarboxilación y descarboxilación ya que forman CO y CO₂ que reducen la eficiencia global de carbono. [13] Generalmente, la HDO se lleva a cabo a una temperatura de reacción relativamente baja (200-400 °C) y alta presión de hidrógeno en un reactor de autoclave por lotes (4-20 MPa) o un reactor de lecho fijo de flujo continuo (5-10 MPa). [14]

Por otro lado, La eliminación de oxígeno por HDO se facilita cuando el hidrocarburo ya está saturado, por lo que los catalizadores juegan un papel importante y generalmente deben contar con las siguientes características: alta actividad en HDO, selectivo, estable, alta tolerancia al agua y resistente a la desactivación y a la formación de coque. [15] Existen tres categorías principales de

catalizadores empleados en HDO: los sulfuros de metales de transición, los metales nobles y los fosfuros y carburos de metales de transición. [10]

La hidrogenación de compuestos fenólicos relacionados con la biomasa lignocelulósica en el mejoramiento del bioaceite por lo general involucra dos vías de reacción como se muestra en la Figura 2. La primera vía se trata de la hidrogenólisis directa del enlace C-O presente en los fenoles para convertirse en bencenos (ruta a). La segunda vía consiste en la conversión secuencial de fenoles en ciclohexanos pasando por intermediarios del ciclohexanol (ruta b – f). La selectividad de los productos puede influenciarse mediante el diseño del catalizador y las condiciones de reacción.

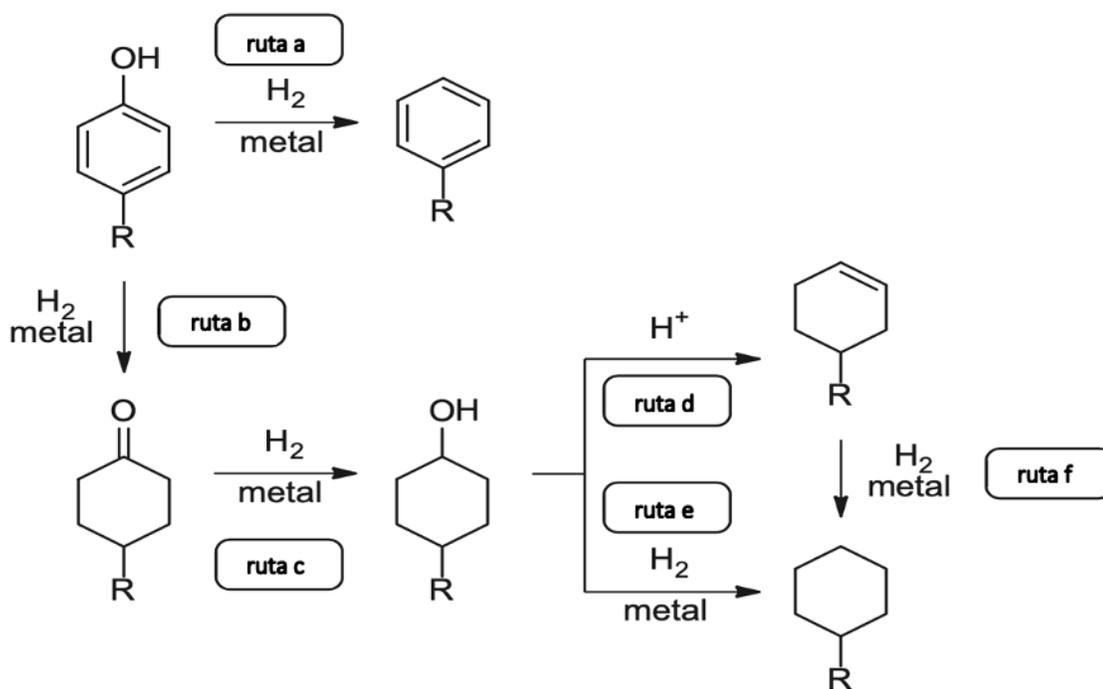


Figura 2. Vías de reacción para la hidrogenación de fenoles

Como ya se mencionó anteriormente en la Tabla 1 el bioaceite posee una naturaleza complicada. Es por eso que varias reacciones pueden ocurrir simultáneamente por lo que su vía de reacción en la HDO no es clara. Por lo tanto, es común utilizar moléculas modelo representativas del bioaceite en una escala de laboratorio para obtener información útil en la comprensión de las redes y el mecanismo de reacción en la HDO. Así como en la detección y el diseño de catalizadores activos en la HDO.

1. Introducción

Los compuestos modelo se seleccionan entre los compuestos más activos que vuelven al bioaceite inestable. De los cuales se estudia su actividad relativa, la selectividad que presentan ante diferentes reacciones y el rendimiento del catalizador. [16]

Elliott [17] analizó la reactividad de los diferentes grupos funcionales en el bioaceite y clasificó la reactividad de los grupos oxigenados presentes en función de la temperatura de reacción, como se observa en la Figura 3.

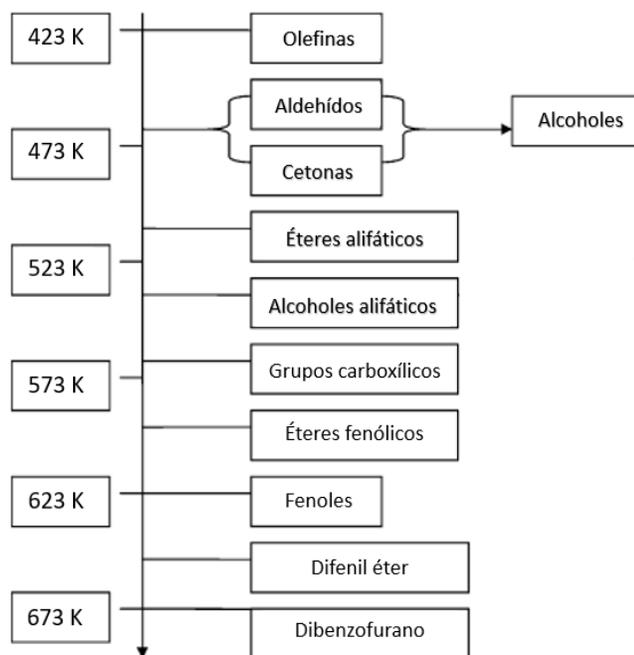


Figura 3. Escala de reactividad de grupos oxigenados en condiciones de hidrot ratamiento [17]

El orden de reactividad mostrada en la Figura 3 se debe a la energía necesaria para el rompimiento del enlace C-O que se muestra en la Tabla 2 y así eliminar el oxígeno de los diferentes grupos funcionales existentes en el bioaceite de pirólisis. [18]

Tabla 2. Energías de disociación de enlace [18]

Enlace	Energía de disociación (kJ/mol)
R-OR	339
R-OH	385
Ar-OR	422
Ar-OH	468

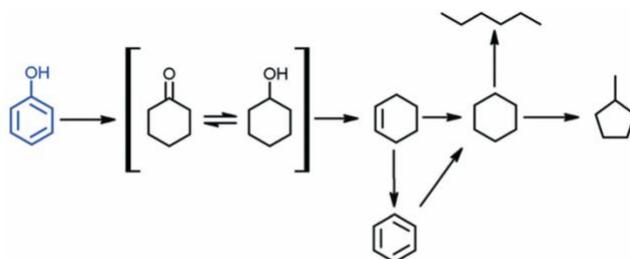
En la Tabla 2 se puede observar que la fuerza de enlace C-O del grupo OH o grupo RO (oxígeno alifático) unidas a un carbono aromático (Ar-OH, fenoles o Ar-OR, éteres de arilo) tienen una energía de disociación aproximadamente de 83 kJ/mol mayor en comparación con las unidas al carbono alifático (R-OH, alcoholes o R-OR, éteres alifáticos), respectivamente. Esto da una idea de que la ruptura de enlaces C-O unidos a fenoles y éteres de arilo es más difícil que la de los enlaces C-O unidos a alcoholes y éteres alifáticos.

Recordando lo mencionado anteriormente, los fenoles son siempre componentes importantes del bioaceite de pirólisis ya que la lignina es un polímero fenólico de alto interés energético. Por lo que se propone al fenol como una molécula modelo representativa del bioaceite en la HDO ya que contiene uno de los enlaces C-O más difíciles de romper y es una molécula refractaria.

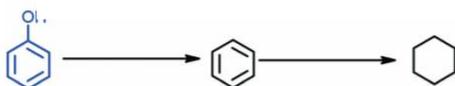
De manera general, los mecanismos de HDO para el fenol se han propuesto en función del tipo de catalizador. En el caso de catalizadores metálicos soportados en óxidos se han propuesto dos rutas de reacción para la eliminación del oxígeno que se muestran en la Figura 4, las cuales son la desoxigenación directa o hidrogenólisis (DDO) y la hidrogenación (HYD) [19]. En la ruta por HYD primero se hidrogena el anillo de fenol a ciclohexanona/ciclohexanol, que a su vez se transforma en ciclohexeno por deshidratación. Después, se producen ciclohexano (CH) y benceno (B) por hidrogenación y deshidrogenación de ciclohexeno, respectivamente. Finalmente, se puede llevar a cabo la isomerización del ciclohexano para producir metilciclopentano (MCP) mientras que el hexano se forma a partir de la reacción de apertura del anillo del ciclohexano. Por otro lado, en la ruta de DDO, el enlace C-O se rompe para formar benceno y agua. El benceno formado luego se puede convertir directamente en ciclohexano. [20]

Por otro lado, Resasco et al. [21] propusieron una tercera ruta para la formación de benceno. Esta ruta procede a través de la tautomerización (TAU) de fenol que forma como intermediario ciclohexadienona inestable que puede convertirse por dos vías: la primera por a) la hidrogenación del anillo hacia ciclohexanol que después se deshidrata y forma ciclohexeno. Finalmente, se hidrogena y se obtiene ciclohexano. La segunda vía es por b) la hidrogenación del grupo carbonilo formando 2,4-ciclohexadienol y seguida de la deshidratación a benceno. [20]

Ruta 1 (HID): Hidrogenación del anillo/deshidratación-deshidrogenación



Ruta 2 (DDO): Desoxigenación directa-hidrogenación



Ruta 3 (TAU): Tautomerización-hidrogenación

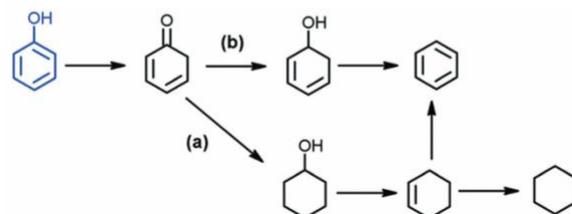


Figura 4. Mecanismo de las posibles rutas de reacción para la HDO de fenol [20]

Se ha reportado que los catalizadores con base en metales nobles generalmente favorecen la ruta de HYD, siendo también la ruta principal para los catalizadores NiMoS. En cambio, se ha observado que la ruta de DDO es predominante en catalizadores CoMoS y ésta generalmente se favorece a presiones bajas y temperaturas altas. [22] Además, Nelson et al. [23] mostraron que la DDO de fenol puede ocurrir en sitios bifuncionales de óxidos anfóteros que tienen la capacidad de aceptar o donar protones a través de la interface de soporte de metal como TiO_2 y ZrO_2 . Por otro lado, Resasco et al. [24] encontraron que los sitios oxofílicos fuertes que facilitan la escisión del enlace C-O tienden a seguir la ruta de desoxigenación directa.

1.6 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es un proceso que comúnmente se lleva a cabo en las refinerías con el fin de remover el azufre de las cargas de petróleo para la producción de gasolina y diesel más limpios. De esta manera se busca cumplir con las normas ambientales mencionadas anteriormente. En este

proceso pueden ocurrir reacciones de descarbonilación, descarboxilación, hidrogenación, hidrogenólisis, hidrocrackeo, isomerización y deshidratación. Las condiciones de operación de la reacción HDS están en un rango de presión entre 5 y 20 MPa y temperaturas superiores a 280°C. Al igual que la HDO, su alcance se puede ver influenciado por el tipo de soporte y fase activa en el catalizador.

El petróleo crudo contiene una mezcla compleja de compuestos de azufre, que a su vez tienen una reactividad diferente. Se sabe que, para cada tipo de combustible, las moléculas que contienen azufre son diferentes y el grado de reactividad de estos compuestos de azufre en HDS depende de su estructura. El grado de reactividad para la remoción de azufre puede variar en varias magnitudes. En general, los sulfuros acíclicos como sulfuros, disulfuros y tioles son altamente reactivos en HDS en comparación con el tiofeno. Las reactividades de los compuestos de azufre con 1–3 anillos disminuyen en el siguiente orden: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos. Debido a esto, el DBT es considerado como una molécula modelo en la HDS de las cargas de petróleo por ser una de las más refractarias. [25]

Varios autores han propuesto diferentes rutas de reacción para la transformación del DBT con base en catalizadores CoMo y NiMo a 250-300 °C y presiones de 50 atm para definir los posibles productos de reacción.

Se han propuestos dos rutas principales como se muestra en la Figura 5, las cuales se conocen como hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD). En la DDS el átomo de azufre se elimina de la molécula y se forma bifenilo (BF), la cual posteriormente se hidrogena para producir el ciclohexilbenceno (CHB), mientras que en la ruta de HYD, el DBT conserva su heteroátomo de azufre, pero se hidrogena en uno de los anillos aromáticos para producir el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), los cuales se encuentran en equilibrio en las condiciones de HDS. Estos compuestos se hidrogenan rápidamente, llevándose a cabo la ruptura del enlace C-S y la eliminación del átomo de azufre de la molécula para producir ciclohexilbenceno (CHB). Por último, el biciclohexano (BCH), es el producto totalmente hidrogenado del ciclohexilbenceno (CHB), pero esta reacción es muy lenta en comparación con las demás. [26]

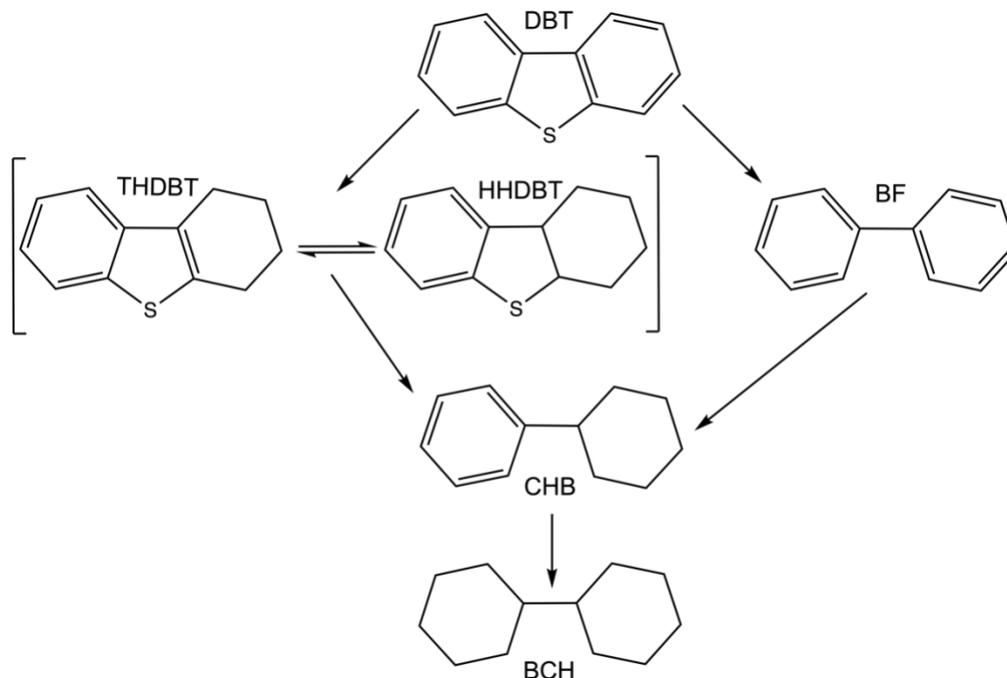


Figura 5. Mecanismo de reacción de la HDS de DBT [26]

En términos del proceso, la hidrodeshidrogenación del bioaceite es similar a la tecnología de hidrodeshidrogenación (HDS) industrial de cortes de petróleo, como gasóleos o aceite cíclico ya que ambos operan a altas presiones (7.5-30 MPa) y temperaturas de alrededor de 523-723 K. [15] Debido a esta similitud, se ha propuesto el coprocesamiento de ambos.

1.7 Coprocesamiento

El coprocesamiento consiste en la hidrodeshidrogenación del bioaceite y la hidrodeshidrogenación de cortes de petróleo simultánea. De esta forma, es posible aprovechar la tecnología existente en las refinerías de petróleo actuales, efectuando algunas modificaciones, a veces mínimas. Esto reduce significativamente los costos de inversión del proceso para su implementación, ya que no se requiere la construcción de nuevas biorefinerías. Por lo que se favorece la viabilidad económica de la producción de biocombustibles a partir de bioaceite de pirólisis.

Además, se ha demostrado que los productos del hidrotreatmento de la mezcla de bioaceite y combustibles fósiles tiene características muy similares a los obtenidos solo del hidrotreatmento del petróleo. Por lo que se puede obtener combustibles líquidos más limpios sin comprometer su

calidad. Asimismo, se producen productos químicos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y compuestos fenólicos que son importantes como intermediarios para una amplia gama de otros derivados de alto valor agregado como el estireno, el ácido benzoico, el ciclohexano y el ácido isoftálico. [27] [28]

Anteriormente, se mencionó que la gran cantidad de compuestos oxigenados en el bioaceite impide su miscibilidad con cargas provenientes del petróleo, por lo que varios autores han propuesto un hidrotratamiento suave del bioaceite previo al coprocesamiento con el fin de disminuir el contenido de compuestos oxigenados, así como su acidez. Se recomienda que la cantidad máxima de oxígeno en el bioaceite sea de 7% p/p antes de continuar con la etapa de coprocesamiento. [27] [13] [29] Así mismo, desde el punto de vista de la ingeniería del proceso, la conversión de los compuestos oxigenados asociada a la generación de vapor de agua, CO y CO₂ es altamente exotérmico. Por esta razón, no es conveniente co-procesar más del 20% de bioaceite en las unidades de hidrotratamiento tradicionales. [15]

Por otro lado, una desventaja del coprocesamiento es la competencia que se presenta entre el oxígeno y el azufre por un sitio activo del catalizador. Además, algunos autores han reportado otro problema importante que es la posible desactivación de catalizadores durante la reacción de HDO de bioaceite debido a la fuerte adsorción de los compuestos fenólicos en la superficie del catalizador. De esta forma, favorece la formación de especies precursoras del coque, uno de los principales responsables de la desactivación del catalizador en la HDO de bioaceite. [30] [31] Estos inconvenientes motivan el desarrollo de nuevos catalizadores más activos que eviten estos problemas. Entonces, el coprocesamiento es un proyecto prometedor ya que aún no existe suficiente información sobre los catalizadores aptos para su implementación, representando una oportunidad de investigación.

Con el fin de recopilar la información acerca de los avances catalíticos en la HDO de moléculas modelo del bioaceite, la HDS de cortes de petróleo y el coprocesamiento de ambos, a continuación, se presenta una revisión bibliográfica sobre estos temas.

2 Revisión Bibliográfica

En este capítulo, se presenta la revisión bibliográfica sobre los avances en catalizadores probados en HDO, HDS y coprocesamiento de ambos. Se expone el desarrollo de distintas fases activas basadas en metales de transición y el efecto de algunos soportes en el comportamiento de los catalizadores.

2.1 Principales catalizadores para HDO

Los catalizadores más estudiados en la HDO de bioaceite son los utilizados generalmente en el hidrotratamiento del petróleo como los sulfuros de metales de transición. Sin embargo, a pesar de que los catalizadores con base en metales nobles son bastante costosos también han sido ampliamente estudiados ya que presentan ventajas sobre los catalizadores tradicionales como NiMo y CoMo. [13]

Los catalizadores $\text{Co-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se utilizan tradicionalmente en las refinerías y lógicamente fueron la primera opción para ser probados en la HDO de bioaceite. En la HDO, el Co y el Ni actúan como promotores que donan electrones a los átomos de molibdeno debilitando el enlace entre el molibdeno y el azufre. Esto genera un sitio vacante de azufre el cual es el sitio activo para las reacciones de HDS y HDO. Sin embargo, en el transcurso de la reacción el catalizador se puede oxidar disminuyendo su actividad por lo que es indispensable una alimentación de H_2S para regenerar los sitios de sulfuro. [32]

No obstante, Laurent et al. informaron que la adición de sulfuro de hidrógeno disminuye la actividad del catalizador Ni-MoS_2 debido a la adsorción competitiva entre H_2S y los sitios de hidrogenólisis e hidrogenación ubicados en la superficie del catalizador. [33] Asimismo, Tavizón, J.A reportó que la velocidad de reacción de la HDO de fenol se redujo de 0.45 a 0.50 veces en catalizadores de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ cuando se agregó CS_2 como agente sulfurante. De igual forma, esta disminución se explicó por la competencia de sitios entre los reactivos y el H_2S que se genera in situ por la descomposición del CS_2 en la atmósfera reductora. [34]

Por lo tanto, si bien es cierto que los catalizadores en fase sulfuro son los más aprovechados en la HDS de cortes de petróleo por los resultados que se obtienen, en la HDO de bioaceite no sucede de la misma forma. Para evitar la desactivación del catalizador en la HDO, se necesita una fuente constante de azufre que contamina al bioaceite con este compuesto no deseado. Además, los estudios han mostrado que la adición de un agente sulfurante inhibe las reacciones de HDO por la competencia por los sitios entre los reactivos y el compuesto azufrado.

Debido a estos inconvenientes, varios grupos han investigado recientemente el efecto de metales nobles, soportes, aditivos y solventes sobre la actividad catalítica de catalizadores metálicos soportados.

Los catalizadores con base en metales nobles se caracterizan por una mayor capacidad de adsorción y disociación de hidrógeno asociados a una alta actividad en HDO. Sin embargo, aunque estos catalizadores promueven la hidrogenación de los enlaces insaturados, así como la eliminación eficiente del oxígeno, tienen como desventaja su alto costo.

En la Figura 6 se presenta el mecanismo de desoxigenación de compuestos fenólicos propuesto para los catalizadores de metales hidrogenantes como algunos metales nobles. Es comúnmente aceptado que el H_2 puede ser adsorbido y disociado en los sitios metálicos o en la interface metal-soporte (cationes expuestos y vacantes de oxígeno). Posteriormente, los átomos de hidrógeno se desplazan por el efecto spillover y reaccionan con el átomo de oxígeno adsorbido conduciendo a la escisión del enlace C-O y formando productos desoxigenados y agua. [35]

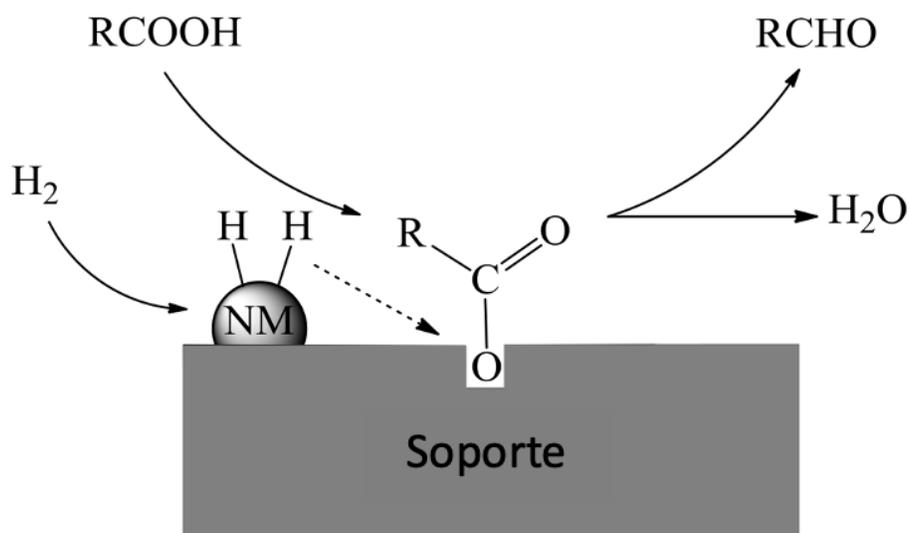


Figura 6. Mecanismo de HDO con catalizadores de metales nobles(NM) soportados [35]

Wildschut et al. estudiaron varios catalizadores con base en metales nobles como Ru/C, Ru/TiO₂, Ru/Al₂O₃, Pt/C y Pd/C y los compararon con los catalizadores tradicionales NiMoS/Al₂O₃ y CoMoS/ Al₂O₃ en la HDO de bioaceite de pirólisis a 350 °C y 200 bar. Los catalizadores con mayor rendimiento fueron Ru/TiO₂ y Pd/C con 65% aproximadamente. Aunque, el catalizador con el que se obtuvo una mayor disminución de oxígeno en el bioaceite fue el Ru/C con menos del 6% p/p de oxígeno en el producto final y un rendimiento de 52% aproximadamente. En cuanto, a los catalizadores NiMoS y CoMoS soportados en alúmina fueron junto al Pt/C los catalizadores con menor rendimiento y porcentaje de desoxigenación. La actividad y la estabilidad de los catalizadores NiMoS y CoMoS disminuyen probablemente por la ausencia de azufre en la alimentación, que se sabe es necesaria para un buen rendimiento de estos catalizadores. En general, se observó que los catalizadores soportados en TiO₂ y C fueron más activos que los soportados en alúmina. Este efecto se asocia a una baja estabilidad del soporte de alúmina, ya que la reacción con agua conduce a una reducción del área específica como resultado de la cristalización de la alúmina a una fase bohemita. [36]

Es común que los soportes de óxidos, como la alúmina, se usen como fuente de sitios ácidos, pero se ha reportado que también pueden unirse fuertemente a los compuestos oxigenados como los fenoles. Esto produce intermediarios (olefinas, aldehidos y cetonas) que pudieran bloquear los sitios y ser precursores de la formación de coque. Las partículas bimetálicas pueden ser una opción

para eliminar la necesidad de un soporte ácido al proporcionar sitios oxofílicos que catalizan la deshidratación. [37]

Gutiérrez et al. estudiaron la HDO de guayacol con catalizadores mono y bimetalicos con base en metales nobles y soportados en ZrO_2 como: Rh/ZrO_2 , Pt/ZrO_2 , Pd/ZrO_2 , $RhPd/ZrO_2$, $RhPt/ZrO_2$ y $PdPt/ZrO_2$. La actividad de estos catalizadores fue comparada con el catalizador tradicional $CoMoS/Al_2O_3$. Las condiciones de reacción fueron a $100^\circ C$ y 8MPa en un reactor Batch. La actividad de los catalizadores en las reacciones de HDO siguió la siguiente secuencia:

$$Rh = RhPt > RhPd > CoMoS/Al_2O_3 > Pd > Pt > PdPt$$

Se encontró que los catalizadores con Rh eran más activos y menos susceptibles a la formación de coque. [38]

Ardiyanti et al. evaluaron las reacciones de hidrotratamiento de bioaceite de pirólisis con catalizadores mono y bimetalicos con base en Rh, Pt, Pd soportados en ZrO_2 y se compararon con catalizadores comerciales $CoMo/Al_2O_3$. Las condiciones de reacción fueron a $350^\circ C$ y 20MPa. El catalizador monometálico más activo fue el Pd/ZrO_2 con un rendimiento de 41.2% y el menos activo fue el Pt/ZrO_2 debido a una posible reducción incompleta del Pt. Aún así, todos los catalizadores fueron más activos que el catalizador de referencia $CoMo/Al_2O_3$ y tienen la ventaja de no requerir fuentes de azufre para permanecer activos. La actividad obtenida por los catalizadores en este trabajo fue la siguiente:

$$Pd > RhPd > Rh = PdPt > RhPt > Pt > CoMoS/Al_2O_3$$

Por lo que, a pesar de su alto costo, los metales nobles son de interés en la mejora del bioaceite. [39]

Las secuencias en la actividad catalítica de los catalizadores con base en metales nobles reportadas por Gutiérrez et al. y Ardiyanti et al. parecen no ser consistentes debido a las diferentes condiciones de reacción como temperatura y presión. Poniendo en evidencia la influencia de éstas en la actividad de los catalizadores.

En resumen, los catalizadores con base en metales nobles son más activos en la HDO en comparación con los catalizadores sulfurados tradicionales de la HDS de cortes de petróleo como NiMoS/Al₂O₃ y CoMoS/ Al₂O₃. Sin embargo, su alto costo ha motivado la investigación de nuevos catalizadores bimetalicos en los cuales se optimice la cantidad de metal noble y se combine con otros metales de menor costo, de tal forma que se promuevan las propiedades de estos catalizadores.

Para lidiar con el problema del costo de los catalizadores basados en metales nobles y a su vez mejorar su actividad, se han estado desarrollando catalizadores bimetalicos de metales nobles con metales no nobles buscando siempre disminuir la cantidad utilizada de los metales nobles en éstos. Varios estudios se han referido sobre los efectos de los catalizadores bimetalicos que contienen un metal hidrogenante y un metal oxofílico (un elemento que forma fuertes enlaces metal-oxígeno) para proporcionar diversos sitios en la mejora del bioaceite de pirólisis. [37]

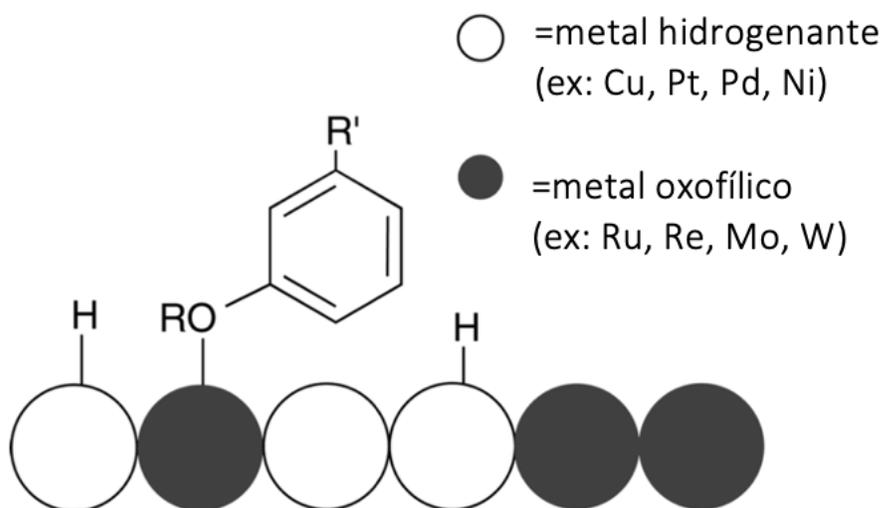


Figura 7. Mecanismo de los catalizadores bimetalicos con un metal capaz de disociar hidrógeno y otro oxofílico en la interacción con compuestos oxigenados. [37]

En la Figura 7 se muestra el mecanismo propuesto para los catalizadores bimetalicos en su interacción con los compuestos oxigenados. Los metales que se utilicen ya sean en estado metálico o óxido tienen como función introducir un sitio activo adicional para producir una nanopartícula bifuncional. [37]

En la Tabla 3 se presentan las fuerzas de unión metal-oxígeno para algunos de los modificadores oxofílicos generalmente utilizados y de algunos metales hidrogenantes para comparar.

Tabla 3. Valores representativos de las energías de disociación de enlace medidas a 298K tanto de metales oxofílicos como hidrogenantes [37]

Enlace metal-oxígeno	Fuerza de enlace (kJ mol ⁻¹)
Metales oxofílicos	
Co-O	397
Cr-O	461
Fe-O	407
W-O	653
Mo-O	607
Re-O	644
Ru-O	481
Metales hidrogenantes	
Ni-O	366
Pd-O	234
Pt-O	347
Rh-O	377
Cu-O	343

Se espera que los catalizadores bimetálicos se formen de un metal que provea los sitios de hidrogenación y de un metal oxofílico que se una fuertemente al oxígeno de los compuestos. De forma que se logre una ruptura más fácil del enlace C-O y que potencie nuevas rutas de reacción que no se seguían con los catalizadores monometálicos. [37]

La mayoría de los catalizadores bimetálicos que se han estudiado hasta ahora involucran metales de transición 3d como modificadores de los catalizadores con base en metales nobles. Estos sistemas han demostrado crear aleaciones subsuperficiales con los átomos de los metales nobles modificados electrónicamente que aumentan la actividad de HDO, así como la selectividad hacia los hidrocarburos saturados. [37] Además, algunos estudios con catalizadores bimetálicos también reportaron que siguen la ruta de desoxigenación directa (DDO). Teniendo como ventaja la eliminación de oxígeno con un mínimo consumo de hidrógeno. [40] [41]

El rutenio ha mostrado ser uno de los catalizadores más activos para la reacción de hidrogenólisis de enlaces C-O. Sin embargo, también se ha reportado que tiene altas tasas de escisión de los enlaces C-C y como consecuencia se producen cantidades significativas de hidrocarburos de bajo peso molecular (C1-C4). Las selectividades de estos productos se desfavorecieron en catalizadores bimetalicos como Ru-Ni, Ru-Fe, Ru-Cu y Ru-Zn, los cuales fueron capaces de modular la actividad de hidrogenólisis de Ru y aumentar la selectividad a hidrocarburos con alto índice de carbono ($C > 5$). El catalizador Ru-Cu obtuvo el rendimiento más bajo en hidrocarburos de bajo peso molecular manteniendo una alta actividad de hidrodeshidrogenación. [42]

Ishikawa et. al. estudiaron el hidrotreamiento de guayacol a 160°C y 15 bar de H₂ utilizando catalizadores bimetalicos a base de Rutenio y fueron comparados con el catalizador monometalico de Ru. Los catalizadores bimetalicos con Ru/C como base y Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh como promotores dieron una conversión casi completa de guayacol exceptuando aquellos con Fe y Zn. La mayor selectividad de ciclohexanol (79%) se logró utilizando Mn como promotor, que es ligeramente superior a los encontrados para los catalizadores monometalicos (72%). El guayacol se demetoxiló y luego se hidrogenó sobre el catalizador Ru-MnOx/C formando ciclohexanol y metanol con un alto rendimiento (81% y 86% respectivamente). La adición de especies de MnOx redujo la velocidad de reacción de hidrogenación total del anillo aromático, lo que aumentó la velocidad relativa de eliminación del grupo metoxi. Además, la presencia de especies MnO también resultó efectivo para suprimir reacciones indeseables como la desmetilación, la sobre hidrodeshidrogenación y el hidrocraqueo. [43]

Wang et al. (2017) investigaron los catalizadores basados en Ru promovidos con Ni, Fe, Cu y Zn soportados en Zeolita Y en el hidrotreamiento catalítico de guayacol a 250°C y 4MPa de H₂. Todos los catalizadores bimetalicos mostraron una mayor actividad (>95%) que los catalizadores monometalicos Ru/HY (91%). La mayor conversión (>99%) de guayacol se obtuvo con los catalizadores Ru-Cu/HY y Ru-Zn/HY, siguiendo la secuencia:

$$\text{Ru-Cu/HY} = \text{Ru-Zn/HY} > \text{Ru-Fe/HY} > \text{Ru-Ni/HY} > \text{Ru/HY}$$

Los principales productos fueron: ciclohexanona, ciclohexanol e hidrocarburos (ciclohexano, dodecano, etc). Los catalizadores bimetalicos favorecieron el rendimiento de hidrocarburos siendo el Ru-Cu/HY el mejor (62.4%) seguido por el Ru-Zn/HY (51.7%). El catalizador con Cu mostró un mayor número de sitios ácidos totales, especialmente sitios ácidos fuertes favoreciendo las reacciones de

deshidratación, lo que llevó a mayores cantidades de hidrocarburos. Se propone que la hidrogenación del anillo aromático de guayacol a ciclohexanol ocurre en los sitios metálicos, mientras que las reacciones de deshidratación ocurren en los sitios ácidos. Los estudios de caracterización (XRD y EDX) mostraron que los catalizadores bimetálicos contienen tanto fases bimetálicas como óxidos metálicos. La presencia de metales no nobles en los catalizadores Ru/HY promovieron la formación de nanopartículas más pequeñas, explicando así la mayor actividad de los catalizadores bimetálicos. [44]

En resumen, los catalizadores bimetálicos de metales nobles como el Ru modificados con metales oxofílicos como el Fe, Ni y Cu han mostrado sitios modificadores que potencian la unión más fuerte de compuestos oxigenados a la superficie lo que favorece la actividad en la ruptura de los enlaces C-O, al mismo tiempo que la selectividad hacia hidrocarburos con alto índice de carbono. Sin embargo, aún no quedan claros los factores involucrados en el comportamiento de este tipo de catalizadores, entre los que destacan la dispersión de la fase activa, la reducibilidad del soporte, el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie y las condiciones de la reacción. Aunado a lo anterior, resulta relevante el desarrollo y estudio de estos catalizadores desde su síntesis.

2.2 Catalizadores en HDS

En general, los catalizadores monometálicos y bimetálicos con base en metales óxidos como Mo y Co han sido predominantes en la hidrodesulfuración de cortes del petróleo. Los catalizadores monometálicos de Mo y W poco a poco han dejado de utilizarse debido al descubrimiento de las ventajas de los catalizadores bimetálicos de metales como Co y Ni que los promueven. Se han explorado muchos metales como alternativas a estos catalizadores. Sin embargo, se ha tenido poco éxito debido al costo de los metales o a los efectos electrónicos que conducen a una baja actividad. [45]

Por otro lado, se ha reportado que los catalizadores con base en metales nobles mantienen una alta actividad de hidrogenación incluso a bajas temperaturas y son de especial interés en la HDS de moléculas refractarias que tienen impedimentos estéricos. Sin embargo, su alto costo y su predisposición al envenenamiento por azufre ha desalentado su aplicación directa en la industria. Desde otro punto de vista, la excelente actividad que presentan los catalizadores de metales nobles

en la HDS ha fomentado el desarrollo de catalizadores que mantengan sus propiedades catalíticas y que contrarresten su costo. [46] [47]

Pecoraro y Chianelli [48] reportaron que los metales de transición de la primera, segunda y tercera línea poseen características adecuadas para ser catalizadores activos en HDS, siendo los de la primera fila (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, etc.) los menos activos. También asociaron el envenenamiento de ciertos metales a su fuerte interacción con el azufre de los compuestos azufrados. Se realizaron pruebas de HDS de DBT a diferentes temperaturas (350°C y 400°C) con los metales de transición de la segunda y tercera fila encontrando al RuS_2 como el metal más activo de la segunda fila.

Esta alta actividad se explica por la relación que se tiene con el calor de adsorción de una molécula que reacciona y el calor de formación del compuesto en cuestión. Por el principio de Sabatier, se tiene que para los sulfuros que catalizan la reacción de HDS y que exhiben una actividad máxima deberán tener un calor de formación intermedio, y entonces el complejo de superficie formado por la molécula que contiene azufre será intermedio. Es por eso que el catalizador más activo RuS_2 presenta un valor intermedio del calor de formación de alrededor de 55kcal/mol, sugiriendo que el enlace metal-azufre en la superficie del catalizador no debe tener una resistencia ni demasiado fuerte ni demasiado débil con la finalidad de obtener la máxima desulfuración. Esto concuerda con la propuesta de que las vacantes de azufre en la superficie del catalizador son los sitios activos en la HDS. [48]

Se ha observado que los catalizadores bimetalicos de Pd con metales nobles tienen una mayor resistencia a la intoxicación por azufre en comparación con los catalizadores monometalicos de Pd o Pt. Esto sugiere que las propiedades electrónicas de los sitios activos de hidrogenación sobre las partículas bimetalicas de Pd-Pt se ven menos influenciadas por el azufre. También, se relacionó una mayor resistencia cuando los catalizadores se soportan en materiales con una fuerte acidez brønsted. [49]

Algunos autores como Herzing et al. [50] y Suo et al. [51] evaluaron el efecto del tratamiento térmico y la distribución del Au y el Pd en los soportes de Alúmina y Silica respectivamente. La alta resistencia al envenenamiento por azufre se da principalmente por la aleación de la fase activa bimetalica de AuPd/SiO_2 que inhibe la formación de la fase Pd_4S responsable de una menor actividad. Esta resistencia al azufre mejora la actividad del catalizador bimetalico en la HDS. Las interacciones

favorables aparentes entre los metales (Au o Pd) y S son resultado de la alta dispersión de Au-Pd en el soporte.

Por otro lado, se ha dado especial importancia a la selección de los soportes del catalizador que aporte mejoras al catalizador como: ajuste de tamaño, mayor dispersión y una disminución de la cantidad de los metales en la fase activa. [45]

En pocas palabras, los catalizadores con base en metales nobles han mostrado una alta actividad en reacciones de HDS. Sin embargo, la susceptibilidad al envenenamiento por azufre y el alto costo de este tipo de catalizadores hace poco viable su implementación en estas reacciones. No obstante, como se vio en la parte de arriba, algunos estudios señalan que la inclusión de un segundo metal a los catalizadores con base en metales nobles pudiera ser benéfica para aumentar su resistencia al azufre. En este sentido, el soporte del catalizador también representa un factor importante para proteger a la fase activa de la desactivación por la presencia de compuestos azufrados.

2.3 Catalizadores utilizados en coprocesamiento

Como ya se mencionó anteriormente, el coprocesamiento es un tema relativamente nuevo por lo que no se han probado muchos catalizadores. Algunos de los trabajos que existen sobre el tema se presentan a continuación.

Sepúlveda et al. (2012) realizaron reacciones con guayacol y 4,6-DMDBT de manera individual y simultánea, sobre catalizadores $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 300 °C y 5 MPa. En las reacciones individuales, los catalizadores soportados en alúmina fueron menos activos que los soportados en sílice para la HDO de guayacol y la HDS de 4,6-DMDBT. En cambio, en las reacciones simultáneas se inhibió la HDS de 4,6-DMDBT por la presencia del guayacol utilizando el catalizador $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$. Además, la HDO de guayacol disminuyó alrededor del 30% debido a la presencia del compuesto azufrado. Por otro lado, con el catalizador $\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ también se inhibió la HDS y aumentó en un 90% la HDO durante la reacción de coprocesamiento. Este comportamiento se atribuyó a la adsorción competitiva entre 4,6-DMDBT y guayacol que, según estos autores, ocurre en los mismos sitios activos en los catalizadores. También se adjudica a un posible bloqueo de los sitios ácidos de Lewis

por parte del compuesto azufrado inhibiendo la formación de catecol favoreciendo la ruta de demetoxilación formando directamente fenol y metanol. [52]

Boonyasuwat et. al (2018) realizaron el coprocesamiento a escala piloto de destilado de ácido graso de palma (PFAD) y gasóleo ligero (LGO) con el catalizador comercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a una temperatura por debajo de 280-350°C y a 25 barg. El calor derivado de las reacciones altamente exotérmicas como la hidrogenación del doble enlace propició un aumento significativo de la temperatura de reacción, disminuyendo la conversión de desulfuración, pero al mismo tiempo favoreciendo la reacción de HDO con temperaturas superiores a 300°C, este efecto fue mas notorio con cargas más altas de PFAD. También, se encontró una mejora en el índice de cetano de los productos líquidos por la presencia de PFAD en LGO, así como una reducción en la densidad del producto debido principalmente a la densidad de los principales productos de hidrocarburos, n-C15 a n-C18. Por otro lado, el aumento en la cantidad de PFAD aumentó linealmente el consumo de hidrógeno según los autores, debido a las reacciones de metanización de CO y CO_2 , las reacciones invertidas de water gas shift y la purga de la línea de gas. Se encontró un consumo de hidrógeno de PFAD 24 veces mayor que el del hidrotratamiento de LGO. [53]

Recientemente, Song et al. (2019) investigaron la HDO de benzofurano (BZF) y la HDS de dibenzotiofeno (DBT) sobre catalizadores $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ y $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe-SBA-15}$ para evaluar el efecto promotor del Fe. Se encontró que la incorporación de Fe en SBA-15 contribuye a la exposición de partículas de Ni_2P más pequeñas con una dispersión uniforme, favoreciendo la conversión de BZF en la HDO y obteniendo un rendimiento del 83.3%. Además, al dopar el catalizador con Fe se mejoró la acidez obteniendo una mayor actividad para la HDS de DBT por la vía de desulfuración. Entonces se pone en evidencia la influencia de la dispersión y la acidez en la actividad tanto de la HDO como de la HDS. [54]

El coprocesamiento es una alternativa interesante para el hidrotratamiento del bioaceite de pirólisis por sus ventajas económica en cuanto a su implementación. Sin embargo, los catalizadores que han sido probados en la HDO y HDS simultánea han presentado problemas de inhibición tanto de la HDO como de la HDS en diferentes condiciones. Esto debido principalmente por la competencia de los sitios activos de los catalizadores. En su mayoría, los estudios de coprocesamiento sólo se han hecho con catalizadores típicos de la HDS de las cargas de petróleo como $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Su estudio en otro tipo de catalizadores no sulfurados como los de metales nobles, por ejemplo, el rutenio puede ser una oportunidad de una nueva línea de investigación.

2.4 Efecto del Soporte

El soporte de los catalizadores permite dispersar la fase activa, estabiliza las nanopartículas catalíticas, favorece el rendimiento, simplifica la transferencia de electrones y mejora la actividad catalítica. De esta forma, es posible disminuir la cantidad de metal a utilizar, reduciendo el costo total del catalizador.

El material del soporte del catalizador debe tener propiedades adecuadas como: resistencia mecánica para minimizar el desgaste del catalizador, alta área específica para mejorar la interacción de la fase activa con las moléculas azufradas y oxigenadas, una disponibilidad adecuada de sitios ácidos para mejorar la dispersión de metales activos y una interacción moderada metal-soporte que favorezca la reducción y sulfuración de las fases activas. [45] [55]

El soporte más utilizado en los catalizadores para el hidrotratamiento es la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, en el caso de la HDO de bioaceite, la presencia de agua a altas temperaturas fomenta el cambio a alúmina bohemita y que al mismo tiempo puede oxidar las partículas de Ni en el catalizador. Además, la alúmina tiene una acidez relativamente alta que causa gran afinidad con los compuestos fenólicos que en gran parte son responsables de la producción indeseable de coque. [13] [32] [56]

Otros soportes han sido estudiados como el carbón, por ejemplo, que debido a su naturaleza neutra parece una alternativa prometedora capaz de evitar la formación de coque. El problema del soporte de carbón es que no puede regenerarse por medio de un simple proceso de calcinación, haciéndolo menos atractivo. [29] [57] Así mismo, la titania (TiO_2), la ceria (CeO_2) y la zirconia (ZrO_2) son también alternativas para el soporte dada su capacidad de activar compuestos oxigenados aumentando así la actividad catalítica. [32]

Como se mencionó anteriormente, un desafío en la HDO es la pérdida de actividad y la desactivación del catalizador por la formación de coque, efectos de sinterización, la formación de agua y la pérdida de azufre del catalizador. Es por ello que se buscan nuevas opciones de soportes

ácido-base que tengan resistencia al coque pero que al mismo tiempo cuenten con áreas específicas que permitan la dispersión de la fase activa.

2.4.1 TiO_2

La titania es un soporte catalítico que es reconocido por su alta estabilidad térmica, su resistencia mecánica y su estabilidad en ambientes ácidos y oxidativos. Además, tiene la capacidad para desarrollar la acidez de Lewis y las propiedades redox. Por otra parte, la titania también cuenta con propiedades superficiales como la capacidad de dispersar la fase activa y la interacción con la misma. Por lo que la titania se presenta como un soporte potencial a pesar del inconveniente de sus bajas propiedades texturales. En especial, la fase anatasa es utilizada frecuentemente como soporte debido a su mayor área específica en comparación con sus demás formas y su fuerte interacción con nanopartículas metálicas. [55]

Por otro lado, la TiO_2 posee la capacidad de interactuar con bimetálicos mediante la formación de iones Ti^{3+} que favorecen la conductividad electrónica de la TiO_2 . Se conocen dos formas de crear iones de Ti^{3+} en la estructura de TiO_2 , ya sea mediante la creación de vacantes de O_2 o mediante planos de corte por la introducción de dopantes que sean donantes adecuados. Cuando se reduce el catalizador soportado sobre TiO_2 se produce una fuerte interacción del soporte bimetálico. La reducción de H_2 sobre el catalizador bimetálico soportado por TiO_2 genera vacantes de O_2 en forma de cationes insaturados coordinados en la cercanía del bimetálico activo, resultando en cambios de actividad catalítica y de estabilidad. [55]

2.4.2 ZrO₂

El dióxido de zirconio es un compuesto con un alto punto de fusión (alrededor de 2700°C), una alta estabilidad térmica, una alta resistencia a la corrosión y propiedades tanto ácidas como básicas. Debido a estas propiedades, este óxido ha sido utilizado e investigado recientemente como soporte de catalizadores heterogéneos. [58]

La ZrO₂ tiene propiedades ácidas y básicas en su superficie y aunque su fuerza es bastante débil, también posee propiedades oxidantes y reductoras. El ácido y la base se neutralizan inmediatamente en soluciones, pero pueden existir independientemente en la superficie. Por lo tanto, los sitios ácidos y básicos en la superficie de los óxidos funcionan tanto de forma independiente como cooperativa. En este sentido, la ZrO₂ es un óxido bifuncional ácido-base. Se ha reportado que el carácter anfótero del soporte de ZrO₂ le da una ventaja especialmente en la prevención de formación de coque. [58]

Se sabe que las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores pueden variar en función de su método de preparación, condiciones de síntesis y la temperatura calcinada. Se ha encontrado que la síntesis de soportes de ZrO₂ por el método de sol-gel da como resultado: sólidos de alta pureza y gran homogeneidad. Además, Hino y Arata reportaron que el sitio ácido de Lewis (Zr₄⁺) se hace más fuerte por el efecto inductivo del enlace S=O en el complejo como se muestra en la Figura 8. Estos autores observaron que la presencia de las moléculas de agua modifica los sitios del ácido de Lewis y se convierten en sitios ácidos de Brønsted por la captación de estas moléculas de agua. El efecto es reversible si las moléculas de agua desaparecen. [59] [60]

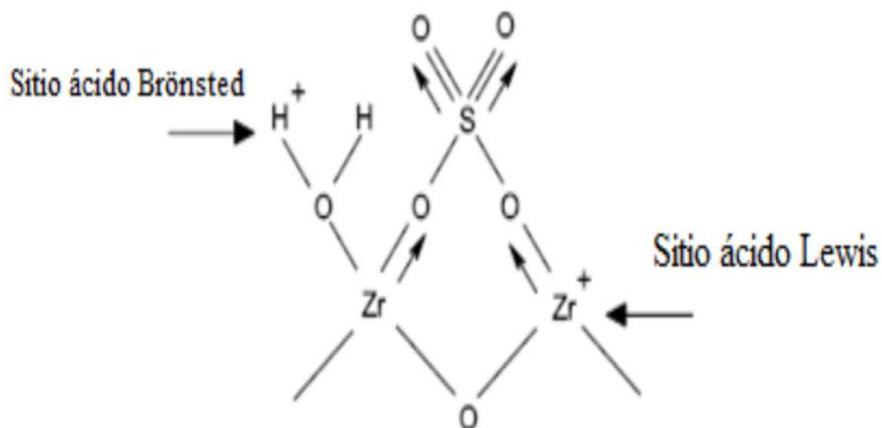


Figura 8. Modelo de Hino y Arata para el sitio activo de zirconia sulfatada que contiene los sitios de Lewis y de Brønsted. [59] [60]

Tosoni et al. consideraron la cetonzación del ácido acético en la superficie de la ZrO_2 y la hidrodesoxigenación de fenol en Ru/TiO_2 . En ambos casos, se comparó el comportamiento de las superficies estequiométricas $\alpha-TiO_2$ y $t-ZrO_2$ con el de las correspondientes contrapartes reducidas, $\alpha-TiO_{2-x}$ y $t-ZrO_{2-x}$. Para las dos reacciones, se encontró evidencia de que la presencia de iones Zr^{3+} o Ti^{3+} , así como de vacantes de oxígeno conducen ya sea a barreras de reacción más bajas o a la estabilización de intermediarios que en las superficies estequiométricas tienen poca o ninguna estabilidad. Por lo que se estableció a nivel teórico que la reducción de estos óxidos potencia la actividad del catalizador.

En cuanto a los mecanismos que pueden conducir a una modificación de la superficie por reducción química. Tosoni et. Al demostraron que la estructura electrónica de la $\alpha-TiO_2$ y $t-ZrO_2$ no se altera por la simple deposición de pequeños grupos de Ru. No hallaron evidencia de la formación de centros de Ti^{3+} o Zr^{3+} reducidos. Sin embargo, se mostró que la presencia de la partícula de metal favorece la aparición del llamado spillover inverso de oxígeno. Esto consiste en la migración de átomos de O desde la interfase metal-óxido a la partícula de metal, con la formación de una vacante de oxígeno y un átomo de O adsorbido en el grupo del metal. Este proceso conlleva a la formación de una capa de óxido en la parte superior de la partícula de metal soportada que comúnmente se denomina "interacción fuerte de metal-soporte". En ese trabajo, también se encontró que el costo energético de desplazar un átomo de O de la superficie de TiO_2 y ZrO_2 en presencia de una nanopartícula de Ru es muy bajo, siendo de aproximadamente 0.2eV en TiO_2 y 0.6eV en ZrO_2 .

Además, Tosoni et.al consideraron el papel del pretratamiento con H_2 , el cual no se disocia en las superficies de titania y zirconia, pero conduce a diferentes productos: la disociación homolítica con la formación de dos protones y dos iones Ti^{3+} sobre la titania (óxido reducible) y la disociación heterolítica con la formación de un protón adsorbido en O y un ion hidruro adsorbido en Zr sobre la zirconia (óxido no reducible). El spillover de hidrógeno se lleva a cabo desde partículas metálicas (Ru en este caso) a la superficie del óxido del soporte (TiO_2 o ZrO_2). El papel de la partícula metálica (Ru) soportada es disociar el hidrógeno en un proceso exotérmico, lo que lleva a una partícula de Ru hidrogenada. Los resultados muestran que, con una baja cobertura de hidrógeno, los átomos de H prefieren unirse a la partícula de Ru y no se difunden a la superficie del óxido. El spillover de hidrógeno al óxido solo ocurre después de que se alcanza la cobertura de saturación que el límite en el que se adsorben hasta tres átomos de H por átomo de Ru en la partícula de metal. Lo interesante de estos resultados es que la especie que se difunde de la partícula metálica al óxido es un protón, pero el electrón asociado sigue esta migración, llevando a la reducción final de la superficie del óxido por el desplazamiento de hidrógeno.

2.4.3 TiO_2 - ZrO_2

A la fecha se han realizado numerosas investigaciones sobre los soportes mixtos teniendo la finalidad de integrar las propiedades favorables de cada uno. Esta mezcla en los soportes, principalmente de óxidos, es susceptible a formar nuevos compuestos estables, que pueden conducir a propiedades fisicoquímicas y a un comportamiento catalítico totalmente diferentes.

Entre varios soportes de óxidos mixtos, la combinación de TiO_2 - ZrO_2 ha atraído mucha atención en los últimos años. Este óxido mixto de titania-zirconia no solo aprovecha las cualidades de la TiO_2 como catalizador activo y soporte, y las propiedades ácido-base de la ZrO_2 , sino que también extienden su aplicación mediante la generación de nuevos sitios catalíticos debido a una fuerte interacción entre ellos. De hecho, la fácil formación del compuesto de titanato de zirconio ($ZrTiO_4$) entre ZrO_2 y TiO_2 exhibe excelentes propiedades catalíticas para varias reacciones, incluyendo las reacciones de hidrotratamiento. Según el diagrama de fases de TiO_2 - ZrO_2 de la Figura 9, el $ZrTiO_4$ se forma a una temperatura menor a $1800^\circ C$ y a composiciones mayores a 50% mol de Titania.

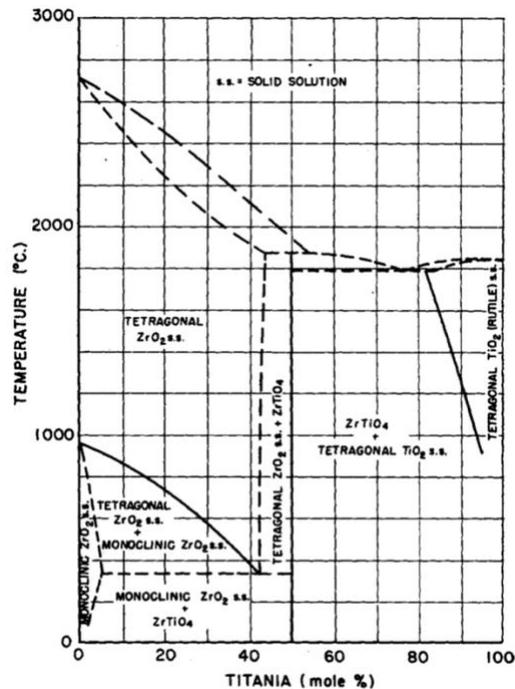


Figura 9. Diagrama de equilibrio de fases del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En comparación con los óxidos simples TiO_2 (20 - 200 m^2/g) y ZrO_2 (30 - 160 m^2/g), los óxidos compuestos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (85 - 430 m^2/g) exhiben un área específica alta, una superficie profunda con propiedades ácido-base, una alta estabilidad térmica y una fuerte resistencia mecánica. Dado que el titanio y el zirconio pertenecen al mismo grupo (IVB), se asume que tengan propiedades fisicoquímicas similares. Cuando estos óxidos se precipitan juntos, se espera que la interacción entre ellos sea fuerte, inhibiendo su cristalización individual. Los cambios significativos observados en la superficie específica, la acidez, la basicidad y la actividad catalítica podrían deberse a esta fuerte interacción. La adición de zirconia a la Titania aumenta significativamente el área específica del óxido mixto, alcanzando un valor máximo para el óxido mixto con una relación molar de Ti y Zr de 1: 1. También se sabe que esta adición de ZrO_2 influye en el patrón de cristalización de ambos óxidos. De hecho, cristalizan a temperaturas más altas en comparación con las de los óxidos simples. [61]

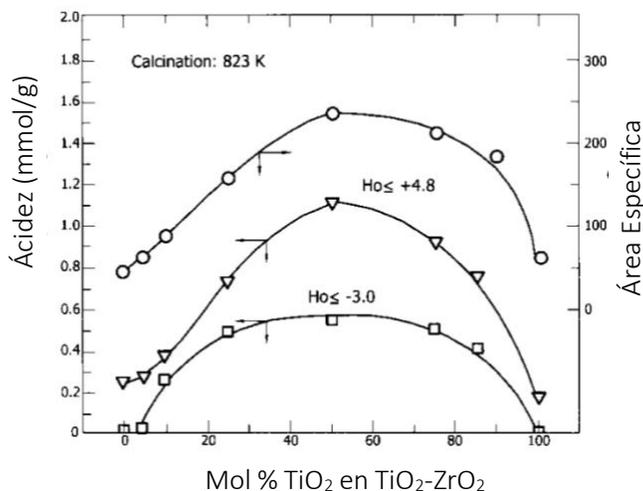


Figura 10. Área específica y acidez de la $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a varias composiciones. (○) Área específica, (▽) Fuerza ácida $H_0 \leq +4.8$, (◻) Fuerza ácida $H_0 \leq -3.0$ [61]

En cuanto a la acidez, la interacción entre los dos óxidos da como resultado una acidez superficial significativamente mayor que la de los óxidos individuales. Como se muestra en la Figura 10, los óxidos simples TiO_2 y ZrO_2 exhiben menos acidez superficial, según lo medido por los indicadores de Hammett, mientras que los óxidos mixtos poseen varios grados de acidez superficial aumentada, con un máximo en aproximadamente 50% en peso de TiO_2 . Los nuevos sitios ácidos están asociados con enlaces Ti-O-Zr y también es posible que a medida que disminuye el tamaño de partícula del óxido mixto, aumenta el número de vacantes de aniones de oxígeno en la superficie. De esta forma se crean sitios ácidos nuevos y más fuertes, siendo las partículas de diámetro más pequeño las de acidez más fuerte. [61]

Por otro lado, el desempeño de la $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ como soporte mixto ha dado resultados favorables en reacciones de hidrotratamiento con la fase activa de Mo. Este comportamiento se debe a la presencia de una mayor concentración de sitios coordinadamente insaturados en comparación con el Mo soportado en alúmina. Además, se ha encontrado que tanto la captación de O_2 como las actividades catalíticas en HDS, HYD y HDO aumentan con el incremento del contenido de zirconia en el óxido mixto y alcanzan valores máximos para el 12% en peso de catalizador Mo/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (65/35) con reacciones modelo de tiofeno, ciclohexeno y tetrahidrofurano respectivamente. Por otro lado, los soportes de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ presentaron un área específica más alta en comparación a los soportes de los componentes puros, obteniendo la actividad más baja con el catalizador soportado solo en ZrO_2 . [62]

3 Conclusiones de la Revisión Bibliográfica

El uso de catalizadores tradicionales de NiMo y CoMo han mostrado una baja actividad por la competencia entre los compuestos azufrados y los compuestos oxigenados por los sitios de hidrogenación en la superficie del catalizador, tanto en reacciones de HDO como de coprocesamiento. Por otro lado, los catalizadores con base en metales nobles han presentado una alternativa a estos catalizadores tradicionales por tener mayor capacidad de adsorción y disociación de hidrógeno asociados a una alta actividad en HDT. Además, promueven la hidrogenación de los enlaces insaturados y los grupos que contienen oxígeno se eliminan con alta eficiencia.

Se tiene especial interés en los catalizadores bimetálicos de metales nobles como el Ru modificados con metales oxofílicos como el Cu ya que proveen sitios modificadores que potencian la unión más fuerte de compuestos oxigenados a la superficie, favoreciendo la actividad en la ruptura de los enlaces C-O. Así mismo, estudios han reportado que la aleación entre catalizadores bimetálicos tiene una mayor resistencia al azufre en comparación a los compuestos monometálicos.

Los soportes de óxidos mixtos como $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ forman una mayor cantidad de sitios ácidos atribuidos a una mayor dispersión y relacionados a una mayor actividad catalítica, así como una mayor resistencia al azufre en el HDT. Sin embargo, se debe procurar una acidez moderada de los catalizadores ya que se ha reportado que el uso de soportes con alta acidez, como la alúmina promueven la formación de productos precursores de coque.

El coprocesamiento presenta una oportunidad para utilizar la tecnología existente en las refinerías de petróleo actuales reduciendo significativamente los costos de operación. Por otra parte, es un campo poco investigado y hasta el momento la mayoría de los estudios realizados en coprocesamiento han sido con catalizadores típicos del hidrotratamiento del petróleo. Como ya se mencionó con anterioridad los catalizadores con base en metales nobles presentan alternativas interesantes a estos catalizadores tradicionales dada su mayor actividad, especialmente los catalizadores bimetálicos por lo que en este trabajo se propone la implementación de catalizadores bimetálicos de Ru-Cu/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

4 Hipótesis y Objetivos

4.1 Hipótesis

La adición de cobre en el catalizador de rutenio soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ aumentará la actividad catalítica en las reacciones individuales y simultáneas de HDO de fenol y HDS de DBT, mejorará el rendimiento hacia productos desoxigenados y, a su vez, reducirá la inhibición de la HDO por la presencia de compuestos azufrados debido a una acidez moderada y una interacción metal-soporte intermedia.

4.2 Objetivo General

Evaluar el desempeño de catalizadores bimetálicos de $\text{Ru-Cu/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la hidrodeshidrogenación de fenol y la hidrodeshulfuración de DBT individual y simultánea y correlacionarlo con características estructurales de esos materiales a partir de parámetros cinéticos de ambas reacciones.

4.3 Objetivos Específicos

- Evaluar diferentes cargas de cobre en los catalizadores Bimetálicos $\text{Ru-Cu/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la reacción de HDO de fenol.
- Determinar el efecto de la inclusión de Cu en el catalizador $\text{Ru/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la HDO de fenol, la HDS de DBT y en el coprocesamiento de ambos.
- Estimar el grado de inhibición en la HDO de fenol variando la cantidad del compuesto azufrado en las reacciones de coprocesamiento.
- Proponer un modelo cinético que cuantifique los efectos de inhibición a causa del azufre en la HDO de fenol y la influencia en la selectividad en la HDO de fenol y HDS de DBT.
- Relacionar propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y los parámetros cinéticos con el desempeño catalítico.

5 Metodología

En este capítulo se presenta la metodología que se siguió para la síntesis del soporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de sol-gel, la impregnación incipiente húmeda de la fase activa tanto de los catalizadores monometálicos de Cu y Ru como de los bimetálicos RuCu. También se muestra la metodología llevada a cabo en la evaluación catalítica en un reactor de tipo Batch. De igual manera, se explica el desarrollo realizado para la obtención de los modelos cinéticos de la HDO de fenol y la HDS de DBT.

5.1 Síntesis de Soportes

El soporte de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (TZ) se preparó por el método de sol-gel con base en los trabajos de Barrera et al. y Montoya. [63] [64] [65] Los alcóxidos precursores que se utilizaron son: isopropóxido de titanio [$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ Aldrich 97%] y propóxido de zirconio [$\text{Zr}(\text{OCH}_2)_2\text{CH}_3)_4$, Aldrich 70%]. El resto de los reactivos son: 2-propanol [$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Baker 99.9%], ácido nítrico [HNO_3 , Baker 65.2%], y agua desionizada [H_2O]. Las fracciones molares y las proporciones: alcohol/alcóxido, agua/alcóxido, y ácido/alcóxido que se emplearon se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Relaciones molares y composiciones del soporte

Soporte	Fracción en peso (ZrO_2)	alcohol/alcóxido	agua/alcóxido	ácido/alcóxido
TZ	0.40	65	20	0.2

Se disolvió el isopropóxido de titanio y el propóxido de zirconio en alcohol isopropílico [$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$] a una temperatura de 4 °C, regulando la temperatura con un baño frío (Cole parmer 1267-02) y manteniendo la agitación constante. Una solución de agua desionizada [H_2O] y ácido nítrico [HNO_3] se preparó para llevar a cabo la hidrólisis de los alcóxidos a goteo lento (1 gota cada 10 segundos) para evitar la precipitación de los hidróxidos. Al terminar el goteo de la solución de hidrólisis se detuvo la agitación y se le dio un tratamiento solvotérmico a 80°C en una autoclave hermética de acero inoxidable (Parr 4560).

Se eliminó el exceso de disolvente para formar el gel y luego se colocó el sol dentro un baño de glicerina a 60 °C permitiendo la evaporación del disolvente. Una vez que el disolvente se evaporó y el gel se formó, se calcinó con una rampa de calentamiento de 3 °C/min de temperatura ambiente hasta 120 °C por 2 horas, posteriormente hasta 500 °C por 5 horas y por último se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Por último, los soportes se molieron y tamizaron en una malla de 80-100 mesh (149-177µm). [66]

5.2 Síntesis de Catalizadores

Los catalizadores se modificaron por el método de impregnación incipiente húmeda que consiste en agregar al soporte una solución acuosa de las sales precursoras de Ru(NO)(NO₃)₃ y Cu(NO₃)₂·3H₂O. [43] Después se dejaron reposar las muestras durante 12 h para efectuar la evaporación del solvente. Por último, los catalizadores se secaron a 120 °C durante 12h en aire estático con una rampa de 3°C/min. En la y carga metálica calculada de la siguiente forma:

$$\frac{m_{metal}NA}{m_{soporte}PM_{metal}S_{BET}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde m_{metal} es la masa del metal en g, NA es el número de Avogadro, m_{soporte} es la masa del soporte, PM_{metal} es el peso molecular del metal y S_{BET} es el área específica del soporte.

Error! Not a valid bookmark self-reference. se presentan los catalizadores a sintetizar con las diferentes cargas nominales y carga metálica calculada de la siguiente forma:

$$\frac{m_{metal}NA}{m_{soporte}PM_{metal}S_{BET}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde m_{metal} es la masa del metal en g, NA es el número de Avogadro, m_{soporte} es la masa del soporte, PM_{metal} es el peso molecular del metal y S_{BET} es el área específica del soporte.

Tabla 5. Cargas nominales metálicas de los catalizadores a sintetizar

Catalizador	%Cu	%Ru	Carga metálica (átomos/nm ²)
Cu5/TZ	5	NA	1.66
Cu8/TZ	8	NA	2.72

Cu10/TZ	10	NA	3.45
Cu15/TZ	15	NA	5.57
Ru3/TZ	NA	3	0.61
Ru3Cu8/TZ	8	3	3.50
Ru3Cu10/TZ	10	3	4.31
Ru3Cu15/TZ	15	3	6.50

5.3 Activación del Catalizador

La activación se realizó por la reducción de los catalizadores en un reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato con un flujo 3.6 l/h de H₂ (Praxair) (ver Figura 11). La temperatura se incrementó con una rampa de 5 °C/min hasta 400 °C en donde se mantuvo por 4 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en una atmósfera de H₂ para evitar la oxidación del catalizador activado y enseguida se almacenó en dodecano para ser evaluado en las reacciones de HDO de fenol y el coprocesamiento de HDO de fenol y HDS de DBT.

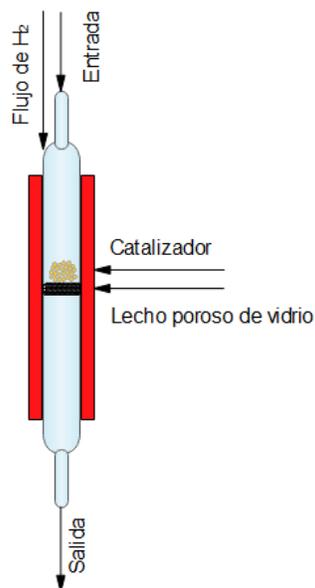


Figura 11. Esquema de reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato para la reducción de los catalizadores.

5.4 Evaluación Catalítica

La evaluación catalítica de la HDO de fenol, la HDS de DBT y el coprocesamiento de ambos se llevó a cabo en un reactor por lotes PARR 5500 después de haber activado los catalizadores. Todos los catalizadores se tamizaron previamente entre 80 y 100 mallas con el fin de minimizar la resistencia a la difusión interna. Las condiciones de reacción de resumen en la siguiente (Tabla 6):

Tabla 6. Condiciones de operación en el reactor Batch para la evaluación catalítica

Temperatura	300°C
Presión	800 psi de H ₂
Volumen	100ml
Solvente	Dodecano
Peso del catalizador	100mg
Velocidad de agitación	1000 rpm

El catalizador reducido se sumergió en dodecano (C₁₂H₂₆, Aldrich, 99.99%) y se introdujo al reactor Batch para luego añadir el fenol (C₆H₅OH, Aldrich 99.9%) y/o el DBT (DBT, Aldrich 99.9%) en las concentraciones correspondientes a la serie en cuestión. Los catalizadores se evaluaron en la HDO de fenol con una concentración de 500ppm. Según los resultados obtenidos se seleccionó el catalizador con mayor actividad para ser probado en el coprocesamiento de fenol y DBT variando las concentraciones de DBT como se muestra en la Tabla 7 con el fin de analizar el efecto sobre la HDO de fenol. La velocidad de agitación se mantuvo a 1000 rpm para evitar la resistencia a la difusión externa. [66] [67] En la Figura 12 se muestra el esquema del reactor para la HDO de fenol y la HDS de DBT.

Tabla 7. Diseño de Experimentos en Reactor Batch

Reacciones	Fenol (ppm O)	DBT (ppm S)
Coprocesamiento	500	50
	500	100
	500	200

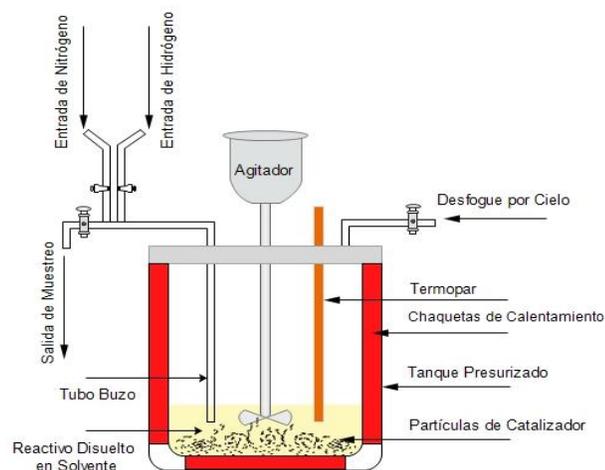


Figura 12. Esquema de reactor batch Parr 5500 para la realización de la HDS de DBT, la HDO de fenol y el coprocesamiento de ambos

Los productos resultantes se analizaron usando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010-Plus equipado con una columna CP-Sil 5 CB y detector de ionización de flama (FID). La información de los productos obtenida se utilizó para determinar la selectividad de las reacciones hacia hidrogenación o desulfuración directa en el caso del DBT y desoxigenación directa en el caso del fenol y la conversión de los reactivos la cual se calculó como la desaparición de los reactivos en comparación a la cantidad inicial como se explica en el Apéndice B.

5.5 Caracterización de Catalizadores

5.5.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

La caracterización de los catalizadores se realizó por reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo AMI-90. El análisis por TPR tiene el propósito de deducir la relación e interacción de los metales con el soporte. Para ello se trataron 50 mg de catalizador en un flujo constante de 50 mL/min de una mezcla de H₂/Ar al 10 vol%. con una rampa de 10 °C/ min.

5.5.2 Desorción a temperatura programada (TPD – NH₃)

Los catalizadores se caracterizaron por TPD de amoníaco para evaluar la fuerza de los sitios ácidos tanto de los catalizadores como de los soportes. Este se llevó a cabo en un equipo AMI-90 (Altamira Instruments). El área bajo la curva de los perfiles de desorción de amoníaco obtenidos se utilizó como herramienta para cuantificar la cantidad de sitios ácidos presentes en las muestras.

5.5.3 Fisisorción de N₂

La caracterización de las propiedades texturales del soporte se realizó por adsorción física de N₂. Se determinó el área específica (Sg) empleando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). También se obtuvo el volumen de poros (Vp) el cual se refiere al volumen ocupado por el adsorbato dentro del adsorbente. Se obtiene por una medida directa y se expresa por el volumen que ocupan los poros en una unidad másica del sólido (cm³/g). Finalmente, también fue posible obtener la distribución del diámetro de poros (DTP) por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), Este método es uno de los más empleados para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm) con geometría cilíndrica.

5.5.4 Difracción de Rayos X (DRX)

El soporte se caracterizó por DRX para identificar las fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase y fenómenos de cristalización de la fase anatasa de la TiO₂ y la formación de la fase ZrTiO₄. Se utilizó un equipo Brucker D8 Advance con fuente de radiación CuK α ($\lambda=0.15406$ nm) para este análisis.

5.6 Modelo cinético

Se derivaron expresiones cinéticas para las redes de reacción propuestas para la HDO de fenol y la HDS de DBT en función del rendimiento de los productos y la conversión de fenol y DBT respectivamente. Para el desarrollo de estas expresiones se hicieron los siguientes supuestos:

- Tanto la adsorción del fenol como del DBT, así como la de los productos de reacción ocurren en un mismo tipo de sitio activo S_1 . [68]
- La adsorción disociativa del hidrógeno se lleva a cabo en otro tipo de sitio activo S_2 , por lo que no existe competencia por los mismos sitios donde se adsorben el fenol, DBT y los productos. [68]
- La adsorción-desorción del H_2O y H_2S es despreciable. [69]

En la Figura 13 se presenta la red de reacción propuesta para la HDO de fenol:

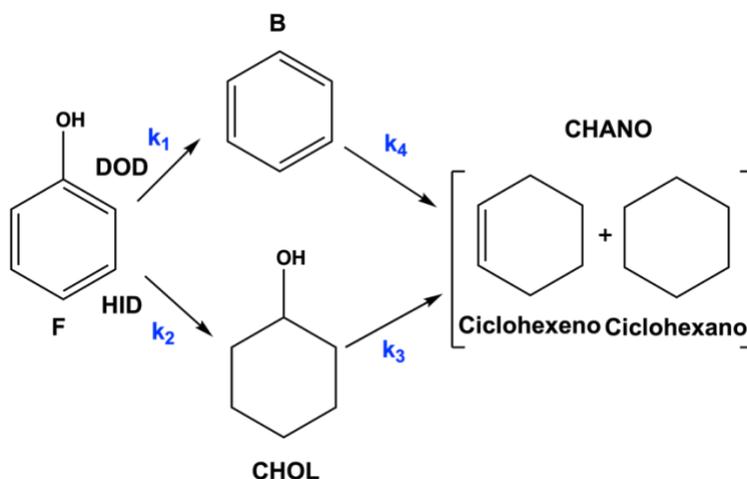


Figura 13. Esquema de reacción simplificado para la HDO de fenol

Las velocidades de reacción para esta red simplificada están definidas por las siguientes ecuaciones:

$$r_{F-B} = k_{F-B} \bar{C}_F \quad \text{Ec. 3}$$

$$r_{F-CHOL} = k_{F-CHOL} \bar{C}_F \quad \text{Ec. 4}$$

$$r_{B-CHANO} = k_{B-CHANO} \bar{C}_B \quad \text{Ec. 5}$$

$$r_{CHOL-CHANO} = k_{CHOL-CHANO} \bar{C}_{CHOL} \quad \text{Ec. 6}$$

Por otro lado, las concentraciones de las especies de fenol (F), el benceno (B), el ciclohexanol (CHOL) y el ciclohexano (CHANO) adsorbidas se expresan como:

$$\bar{C}_F = K_F C_F C_S \quad \text{Ec. 7}$$

$$\bar{C}_B = K_B C_B C_S \quad \text{Ec. 8}$$

$$\bar{C}_{CHOL} = K_{CHOL} C_{CHOL} C_S \quad \text{Ec. 9}$$

$$\bar{C}_{CHANO} = K_{CHANO} C_{CHANO} C_S \quad \text{Ec. 10}$$

Donde C_S se refiere a la concentración de sitios vacíos.

A continuación, se presenta un balance de sitios:

$$\bar{C}_F + \bar{C}_B + \bar{C}_{CHOL} + \bar{C}_{CHANO} + C_S = C_{Ts} \quad \text{Ec. 11}$$

$$C_S = \frac{C_{Ts}}{1 + \sum K_i C_i} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde $i=F, B, CHOL$ o $CHANO$ y C_{Ts} es la concentración de sitios totales

Se introducen las pseudo constantes k_1, k_2, k_3 y k_4 como:

$$k_1 = k_{F-B} K_F C_S \quad \text{Ec. 13}$$

$$k_2 = k_{F-CHOL} K_F C_S \quad \text{Ec. 14}$$

$$k_3 = k_{CHOL-CHANO} K_{CHOL} C_S \quad \text{Ec. 15}$$

$$k_4 = k_{B-CHANO} K_B C_S \quad \text{Ec. 16}$$

De esta forma, los balances de materia en un reactor por lotes de los compuestos involucrados en la HDO de fenol quedan como:

$$\frac{dC_F}{dt} = -(k_1 + k_2) C_F \quad \text{Ec. 17}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_F - k_4 C_B \quad \text{Ec. 18}$$

$$\frac{dC_{CHOL}}{dt} = k_2 C_F - k_3 C_{CHOL} \quad \text{Ec. 19}$$

$$\frac{dC_{CHANO}}{dt} = k_3 C_{CHOL} + k_4 C_B \quad \text{Ec. 20}$$

Después de eliminar la dependencia temporal, se resolvieron las ecuaciones diferenciales ordinarias tomando en cuenta las siguientes condiciones de frontera:

En $t = 0$, $C_B = C_{CHOL} = C_{CHANO} = 0$ y $C_F = C_{F_0}$

De esta forma se obtienen las siguientes expresiones en función de la conversión $x_F = \frac{C_{F_0} - C_F}{C_{F_0}}$ y el

rendimiento de los productos $x_i = \frac{C_i}{C_{F_0}}$ donde $i = B, CHOL$ y $CHANO$:

$$\frac{C_B}{C_{F_0}} = x_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2 - k_4} \left[(1 - x_F)^{\frac{k_4}{k_1 + k_2}} - (1 - x_F) \right] \quad \text{Ec. 21}$$

$$\frac{C_{CHOL}}{C_{F_0}} = x_{CHOL} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} \left[(1 - x_F)^{\frac{k_3}{k_1 + k_2}} - (1 - x_F) \right] \quad \text{Ec. 22}$$

$$x_{CHANO} = x_F - x_B - x_{CHOL} \quad \text{Ec. 23}$$

A continuación, la Figura 14 muestra la red de reacción para la HDS de DBT basado en trabajos anteriores del grupo como el de Cervantes et. al [70] y el de Tavizón et. al [71]:

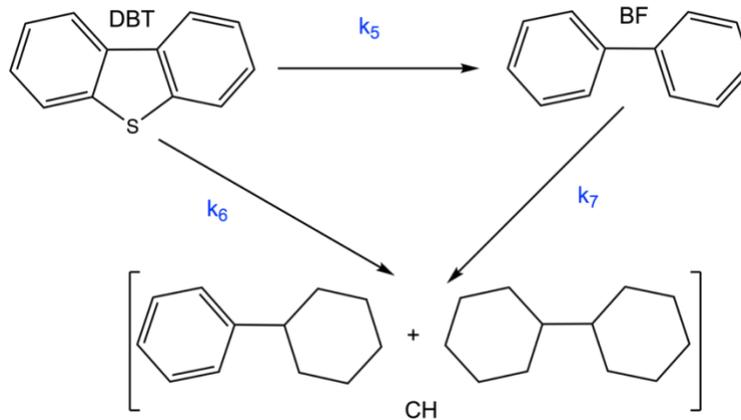


Figura 14. Esquema de reacción simplificado para la HDS de DBT

De forma análoga, se desarrollaron las expresiones cinéticas para los compuestos participantes en la HDS de DBT como: dibenzotiofeno (DBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CH). Primero se presentan las ecuaciones para las velocidades de reacción:

$$r_{DBT-BF} = k_{DBT-BF} \bar{C}_{DBT} \quad \text{Ec. 24}$$

$$r_{DBT-CH} = k_{DBT-CH} \bar{C}_{DBT} \quad \text{Ec. 25}$$

$$r_{BF-CH} = k_{BF-CH} \bar{C}_{BF} \quad \text{Ec. 26}$$

Las concentraciones de las especies, dibenzotiofeno (DBT), Bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CH) adsorbidas se definen como:

$$\bar{C}_{DBT} = K_{DBT} C_{DBT} C_s \quad \text{Ec. 27}$$

$$\bar{C}_{BF} = K_{BF} C_{BF} C_s \quad \text{Ec. 28}$$

$$\bar{C}_{CH} = K_{CH} C_{CH} C_s \quad \text{Ec. 29}$$

Donde C_s se refiere a la concentración de sitios vacíos.

A continuación, se presenta un balance de sitios:

$$\bar{C}_{DBT} + \bar{C}_{BF} + \bar{C}_{CH} + C_s = C_{Ts} \quad \text{Ec. 30}$$

$$C_s = \frac{C_{Ts}}{1 + \sum K_j C_j} \quad \text{Ec. 31}$$

Donde $j=$ DBT, BF o CH y C_{Ts} es la concentración de sitios totales.

Se introducen las pseudo constantes k_5 , k_6 y k_7 como:

$$k_5 = k_{DBT-BF} K_{DBT} C_s \quad \text{Ec. 32}$$

$$k_6 = k_{DBT-CH} K_{DBT} C_s \quad \text{Ec. 33}$$

$$k_7 = k_{BF-CH} K_{BF} C_s \quad \text{Ec. 34}$$

A partir de lo definido anteriormente, se realizaron los balances de materia presentados a continuación:

$$\frac{dC_{DBT}}{dt} = -(k_5 + k_6) C_{DBT} \quad \text{Ec. 35}$$

$$\frac{dC_{BF}}{dt} = k_5 C_{DBT} - k_7 C_{BF} \quad \text{Ec. 36}$$

$$\frac{dC_{CH}}{dt} = k_6 C_{DBT} + k_7 C_{BF} \quad \text{Ec. 37}$$

Eliminando la dependencia temporal y resolviendo las ecuaciones diferenciales ordinarias tomando en cuenta las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{En } t = 0, C_{BF} = C_{CH} = 0 \text{ y } C_{DBT} = C_{DBT_0}$$

Se obtuvieron las siguientes expresiones en función de la conversión $x_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}}$ y el

rendimiento de los productos $x_i = \frac{C_i}{C_{DBT_0}}$ donde $i = BF$ y CH :

$$x_{BF} = \frac{C_{BF}}{C_{DBT_0}} = \frac{k_5}{k_5 + k_6 - k_7} \left[(1 - x_{DBT})^{\frac{k_7}{k_5 + k_6}} + x_{DBT} - 1 \right] \quad \text{Ec. 38}$$

$$x_{CH} = x_{DBT} - x_{BF} \quad \text{Ec. 39}$$

6 Resultados y Discusión

6.1 Caracterización del Soporte

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas al soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una composición de 60% TiO_2 y 40% ZrO_2 sintetizado por el método de Sol-gel.

6.1.1 Fisorción de Nitrógeno

El área específica, el tamaño y volumen de poro del soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (TZ) se determinaron por medio de la fisorción de nitrógeno. La isoterma correspondiente se presenta en la Figura 15.

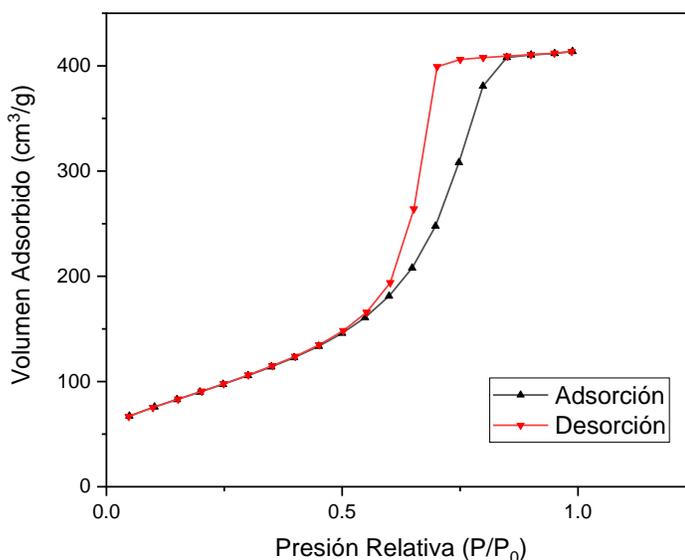


Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del soporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinado a 500°C

El soporte TZ adsorbe una pequeña cantidad de gas a presión relativa baja, siendo la mayor contribución la región correspondiente a la condensación en mesoporos. Dicha isoterma corresponde al tipo IV con base a la clasificación de Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. (BDDT) publicada en 1985 por la IUPAC. [72] Este tipo de isoterma es característica de los sólidos mesoporosos, en la cual la parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa similar a la isoterma de Tipo II y se presenta una condensación capilar en el bucle de histéresis a partir

de una presión parcial de 0.5. En la parte final se exhibe una meseta de saturación que indica mesoporos completamente llenos y macroporosidad limitada o inexistente.

En cuanto a la histéresis, el bucle de histéresis observado en la isoterma de TZ se atribuye al tipo H1 según la clasificación empírica de estos bucles basada en los trabajos de Boer publicada por la IUPAC. Este tipo de bucle se asocia con materiales mesoporosos uniformes cuyos poros son canales cilíndricos bien definidos o aglomerados de esferas aproximadamente uniformes. Por lo general, los efectos de la red son despreciables y el bucle estrecho y empinado es un indicio de condensación retardada en la rama de adsorción. [73]

Tabla 8. Propiedades texturales del soporte TZ64 calcinado a 500°C

Soporte	Área específica (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
TZ	302	0.55	6.6

En la Tabla 8 se presentan las propiedades texturales del soporte TZ calcinado a 500°C. El área específica determinada para la TZ fue de 302 m²/g y el volumen de poro promedio fue de 0.55 cm³/g. El área específica fue obtenida por el método BET multipuntos con un coeficiente de correlación (r) de 0.9998, mientras que el volumen de poro se determinó por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

En la Figura 16 se muestra la distribución de poros presentes en la TZ con diámetros en un intervalo de 3.06 a 9.55nm y con un diámetro promedio de 6.58nm correspondientes a sólidos mesoporosos (2-50nm).

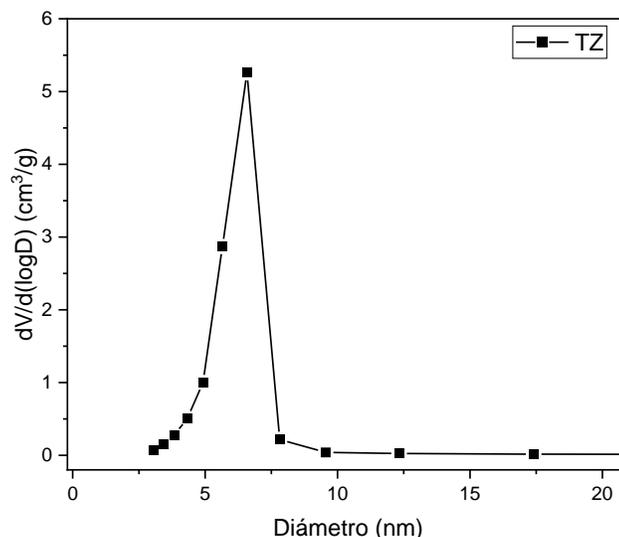


Figura 16. Distribución de tamaño de poro para el soporte TZ calcinado a 500°C.

Es bien sabido que las propiedades de los materiales como el área específica y la distribución del tamaño de poros se ven influenciados por el método de preparación. Debido a esto, algunos autores como Hanafi et. al [74] han reportado áreas menores para $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ($120 \text{ m}^2/\text{g}$) con la misma proporción, pero sintetizado por co-precipitación homogénea. En cambio, el área específica para $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60%/40%) sintetizada por sol-gel reportada en los trabajos de M.C Barrera y C. García varía en un intervalo de $277\text{-}304 \text{ m}^2/\text{g}$ en acuerdo con el valor encontrado en esta investigación. Se sugiere que la obtención de mayor área por el método sol-gel se debe a que en este método de síntesis se ordenan mejor las moléculas dando como resultado redes homogéneas de Ti-Zr en donde existe mayor dispersión de los metales. [75]

6.1.2 Difracción de rayos x (DRX)

En la Figura 17 se muestra la comparación de los difractogramas del soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinado a 500°C y a 700°C . Si bien en todos los catalizadores el soporte de TZ se calcinó a 500°C , la calcinación a mayores temperaturas como 700°C permite la identificación de señales características de ZrTiO_4 que corrobora la interacción entre TiO_2 y ZrO_2 .

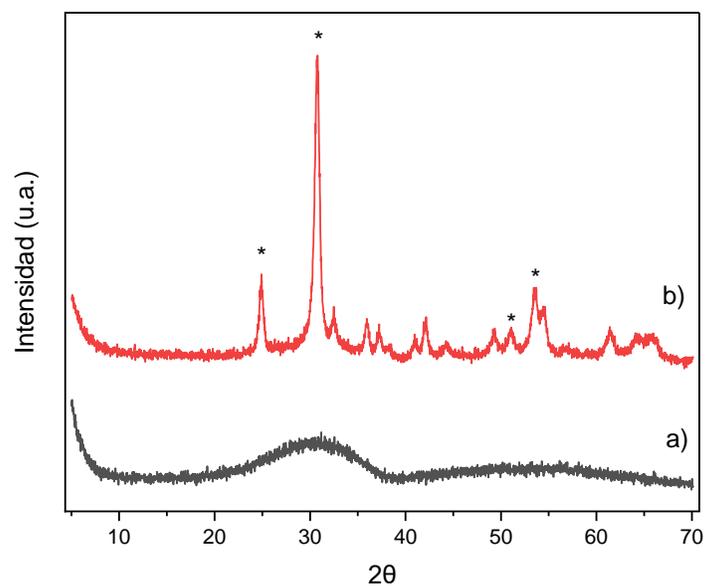


Figura 17. Difractogramas del soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en función de la temperatura de calcinación a) 500°C y b) 700°C .

A 500°C se observa un sólido amorfo con micro cristalinidad en donde no se distingue ninguna señal característica de alguna fase de TiO_2 o de ZrO_2 . No obstante se registra una banda ancha en un ángulo 2θ aproximado de 30° que podría estar relacionado con la cristalización incipiente de la fase ZrTiO_4 según lo reportado por Barrera et. al. [65]

Al aumentar la temperatura de calcinación a 700°C se muestra el patrón de difracción característico de la fase ortorrómbica de ZrTiO_4 (JCPDD: 7-0290) en los ángulos 2θ : 25° , 30° , 50° y 55° . Esto confirma que las fases de TiO_2 y ZrO_2 no se encuentran segregadas en el soporte y que existe la interacción de éstas formando una fase diferente. Estos resultados están en acuerdo con lo reportado por Barrera et. al. [64]

6.2 Hidrodesoxigenación de fenol

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores monometálicos de Ru y Cu, así como los catalizadores bimetalicos de RuCu con diferentes cargas de Cu y soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la hidrodesoxigenación de fenol (500ppm O) a 300°C y 800 psi de H_2 en un reactor Batch. Cabe señalar que los datos de conversión y rendimiento fueron obtenidos por las ecuaciones B.1 y B.2 mostradas en el Apéndice B. Las velocidades de reacción iniciales se determinaron a partir de la pendiente de la ecuación cinética para reacciones de primer orden.

6.2.1 Actividad Catalítica

En la Figura 18 se presentan las velocidades de reacción iniciales calculadas para los catalizadores monometálicos de cobre, Ru/TZ y los catalizadores bimetalicos RuCu/TZ a diferentes cargas en función de mol de fenol por peso de catalizador.

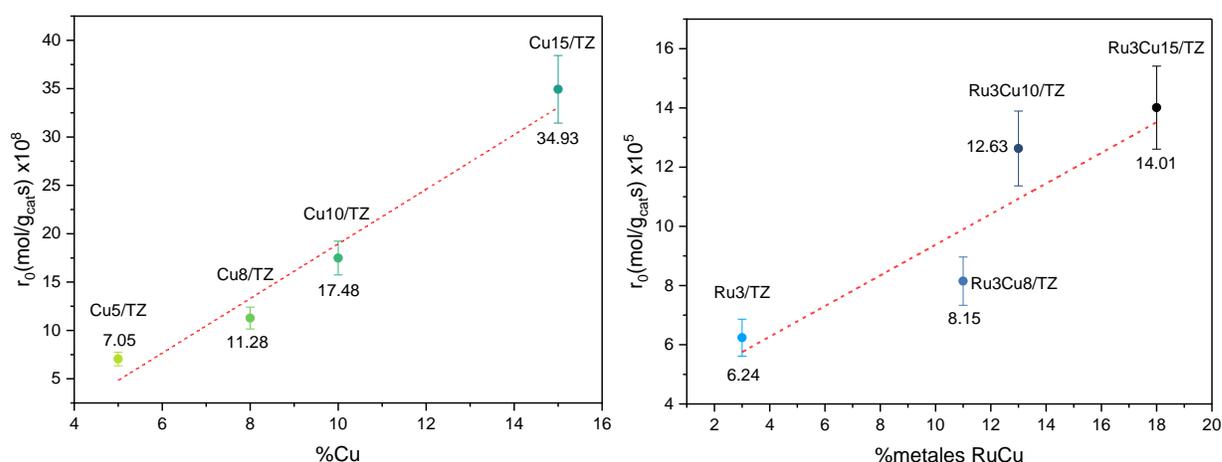


Figura 18. Comparación de velocidades iniciales de desaparición del fenol para los catalizadores monometálicos de Cu/TZ, Ru/TZ y los catalizadores bimetalicos RuCu/TZ en la HDO de fenol a 300°C y 800 psi de H_2 .

En general, la actividad de los catalizadores monometálicos de cobre aumentó de forma lineal en función del incremento de la carga de cobre, siendo el catalizador de Cu15/TZ el que presentó una mayor actividad con $34.93 \text{ mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$. Los catalizadores Cu8/TZ, Cu10/TZ y Cu15/TZ presentaron una actividad 1.6, 2.5 y 5 veces mayor respectivamente en comparación con el catalizador Cu5/TZ.

Por otra parte, todos los catalizadores bimetalicos RuCu/TZ mostraron una mayor velocidad inicial de reacción en comparación con los catalizadores monometalicos de Ru/TZ y Cu/TZ. Al igual que los catalizadores monometalicos de cobre, los catalizadores bimetalicos exhibieron una actividad creciente en función del incremento en la carga del cobre. La actividad de los catalizadores Ru₃Cu₈/TZ, Ru₃Cu₁₀/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ aumentó 1.3, 2 y 2.25 veces en comparación con el catalizador de Ru/TZ, siendo Ru₃Cu₁₅/TZ el más activo de todos con una velocidad inicial de 14.01 mol/g_{cat}·s. Estos incrementos en la velocidad inicial sugieren un efecto promotor del cobre sobre el rutenio. Además, este fenómeno puede relacionarse con el tamaño de partícula pues Wang et. al encontraron que la adición de un segundo metal a Ru permitió que se formaran partículas de menor tamaño ya que la morfología de los cúmulos bimetalicos fue bastante diferente (tamaño promedio más pequeño y distribución de tamaño estrecha) a las partículas monometalicas. [44]

La actividad del catalizador de Ru/TZ en comparación con el catalizador Cu₁₅/TZ es notable, ya que presentó una actividad dos órdenes de magnitud mayor que éste. Además, la mejora observada en la actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos es significativa al obtener una velocidad inicial 1.3 veces mayor con Ru₃Cu₈/TZ, 2 veces superior con Ru₃Cu₁₀/TZ y 2.23 veces más grande con Ru₃Cu₁₀/TZ en comparación con la adición de velocidades iniciales de los catalizadores monometalicos con cargas similares de cobre y el monometalico de Ru₃/TZ.

Por otra parte, en la Figura 19 se comparan las velocidades de reacción inicial para catalizadores de rutenio en distintos soportes. La información de los catalizadores con 8% de rutenio soportados en TiO₂ y ZrO₂, Ru_{0.8}/TiO₂ y Ru_{0.8}/ZrO₂ fue recopilada del trabajo en el grupo de investigación realizada por Valdés et. al. [76] Se encontró que el catalizador de 3%p/p de Ru soportado en TiO₂-ZrO₂ (Ru₃/TZ) presenta una actividad 6.5 veces mayor en comparación con el catalizador de 0.8%p/p de Ru soportado en TiO₂ y 7.6 veces superior con relación al catalizador de 0.8%p/p sobre ZrO₂. Si bien estos catalizadores no tienen la misma concentración en peso del catalizador su distribución de atm/nm² es similar a 0.6 debido a la diferencia de áreas de los soportes de TiO₂ (~55m²/g), ZrO₂ (~80m²/g) y TiO₂-ZrO₂ (~300m²/g).

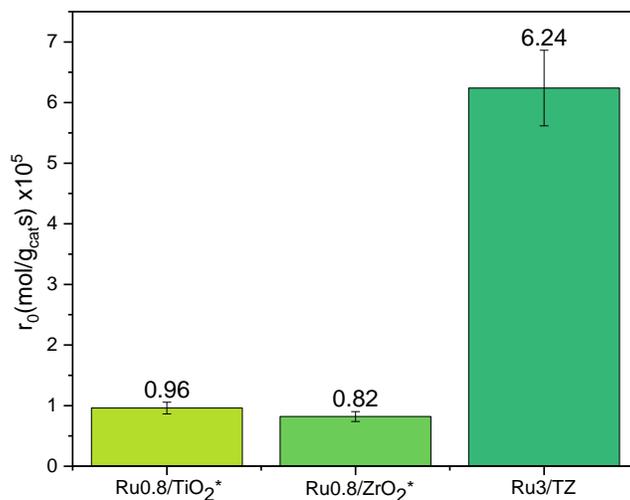


Figura 19. Comparación de velocidades iniciales de fenol para los catalizadores monometálicos de Ru0.8/TiO₂*, Ru0.8/ZrO₂* en la HDO de fenol a 320°C y 800 psi de H₂ y Ru3/TZ en la HDO de fenol a 300°C y 800 psi de H₂. * [76]

En la Figura 20 se presentan las velocidades de reacción iniciales expresadas en función de (molécula de fenol convertida/átomo de metal s). De esta forma se toma en cuenta las diferencias en la cantidad de metal depositada en los diferentes soportes. En esta comparación se observa que igualmente el catalizador de Ru en el soporte de óxidos mixtos presenta mayor actividad en comparación a los catalizadores soportados en los óxidos simples. El catalizador Ru3/TZ mostró aproximadamente el doble de actividad que la alcanzada sobre TiO₂ y ZrO₂.

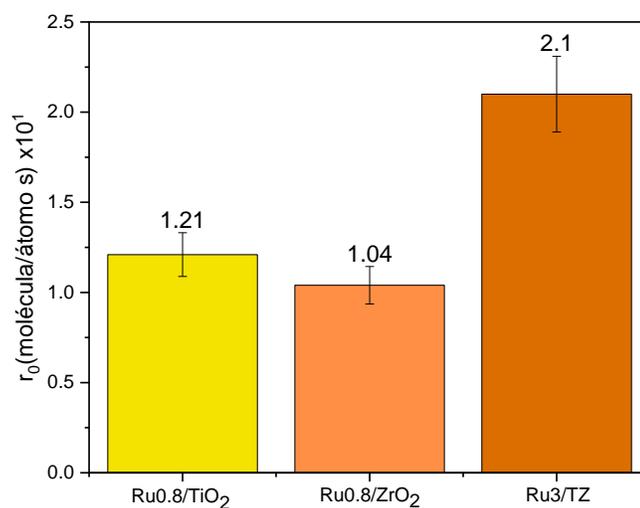


Figura 20. Comparación de velocidades iniciales de fenol para los catalizadores monometálicos de Ru0.8/TiO₂*, Ru0.8/ZrO₂ en la HDO de fenol a 320°C y 800 psi de H₂ y Ru3/TZ en la HDO de fenol a 300°C y 800 psi de H₂ en función de (molécula de fenol convertida/ átomo de metal s)

Este incremento en la velocidad inicial de reacción observado en el catalizador Ru₃/TZ podría atribuirse a un área específica más grande en donde el rutenio tiene una mejor dispersión en comparación a los soportes de baja área específica como TiO₂ y ZrO₂. Sin embargo, Lu et. al reportaron que los catalizadores de Ru soportados en óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂ tenían un mayor tamaño de partícula en comparación con los catalizadores de Ru/TiO₂ y aun así los primeros presentaron mayor actividad. Por lo tanto, este efecto se puede explicar por un posible recubrimiento de especies Ti³⁺ en el Ru presente en el catalizador Ru_{0.8}/TiO₂ que debilita la capacidad del rutenio para disociar el hidrógeno. Por otro lado, la presencia de ZrO₂ en el soporte de óxidos mixtos dificulta la migración de las especies Ti³⁺ por lo que existe mayor área expuesta de partículas de Ru favoreciendo la actividad catalítica. [77]

6.2.2 Rendimiento de productos

En la Figura 21 se muestran las gráficas de rendimiento de los productos en función de la conversión de fenol para los catalizadores monometálicos de cobre.

Después de cuatro horas de reacción, en todos estos catalizadores se obtuvieron conversiones menores al 20%, siendo Cu₁₅/TZ el de mayor conversión de fenol con 17%. A lo largo de toda la conversión de fenol de todas estas muestras, se observa una predominante producción de ciclohexanol y es hasta el 3%-5% de conversión en donde llega a un límite y decae mientras comienza una producción acelerada de ciclohexeno. En menor medida se observa una producción de ciclohexano y una casi inexistente producción de benceno. Debido a esto, es claro que la ruta principal que siguen los catalizadores con cobre es la hidrogenación sobre la desoxigenación directa ya que los principales productos de reacción son el ciclohexanol, ciclohexeno y ciclohexano. Sin embargo, cabe mencionar que de los productos que se obtuvieron en estas reacciones sólo alrededor del 50% son productos desoxigenados (ciclohexeno, ciclohexano y benceno).

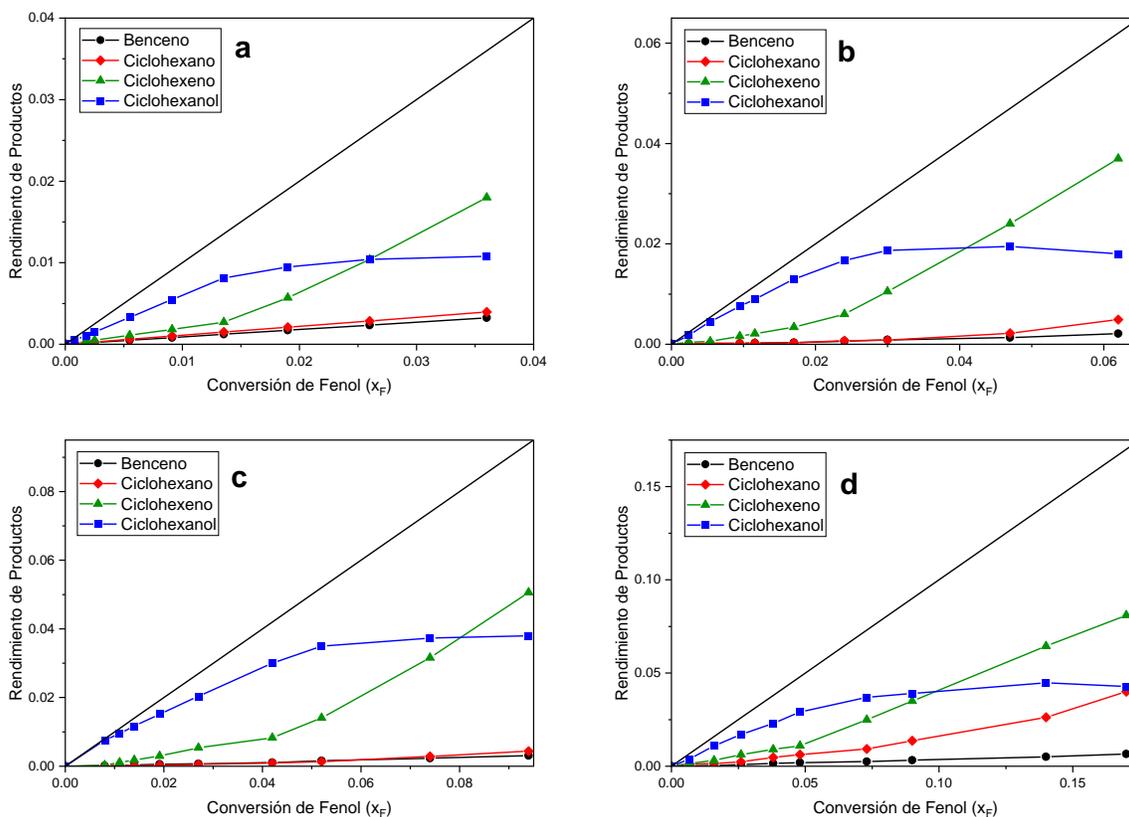


Figura 21. Rendimiento de Productos en función de la conversión de Fenol para los catalizadores: a)Cu5/TZ, b)Cu8/TZ, c)Cu10/TZ, d)Cu15/TZ.

Por otro lado, en la Figura 22 se expone de igual manera las curvas de rendimiento versus conversión para el catalizador monometálico de rutenio (a) y para los catalizadores bimetalógicos de rutenio promovidos con 8%Cu (b), 10%Cu (c) y 15%Cu (d). A diferencia de los catalizadores de Cu, tanto el catalizador de 3%Ru como los catalizadores bimetalógicos RuCu llegaron al 100% de conversión en el tiempo de reacción evaluado.

A conversiones bajas (20%), se nota un cambio de selectividad entre el catalizador monometálico de rutenio y los bimetalógicos. En el caso del catalizador de rutenio se observa una mayor producción de ciclohexano que de ciclohexanol llegando a un máximo en 0.7 de conversión. Después, el ciclohexanol se transformó rápidamente en ciclohexano. En cambio, los catalizadores bimetalógicos desde un principio exhiben cantidades mayores de ciclohexanol y benceno que de ciclohexano, llegando a un máximo de ciclohexanol en aproximadamente 0.8 para continuar su transformación hacia ciclohexano. En todos los catalizadores con presencia de rutenio se detectaron cantidades

relativamente pequeñas de benceno, llegando a un máximo cercano al 100% de conversión para posteriormente decrecer y finalmente convertirse en ciclohexano.

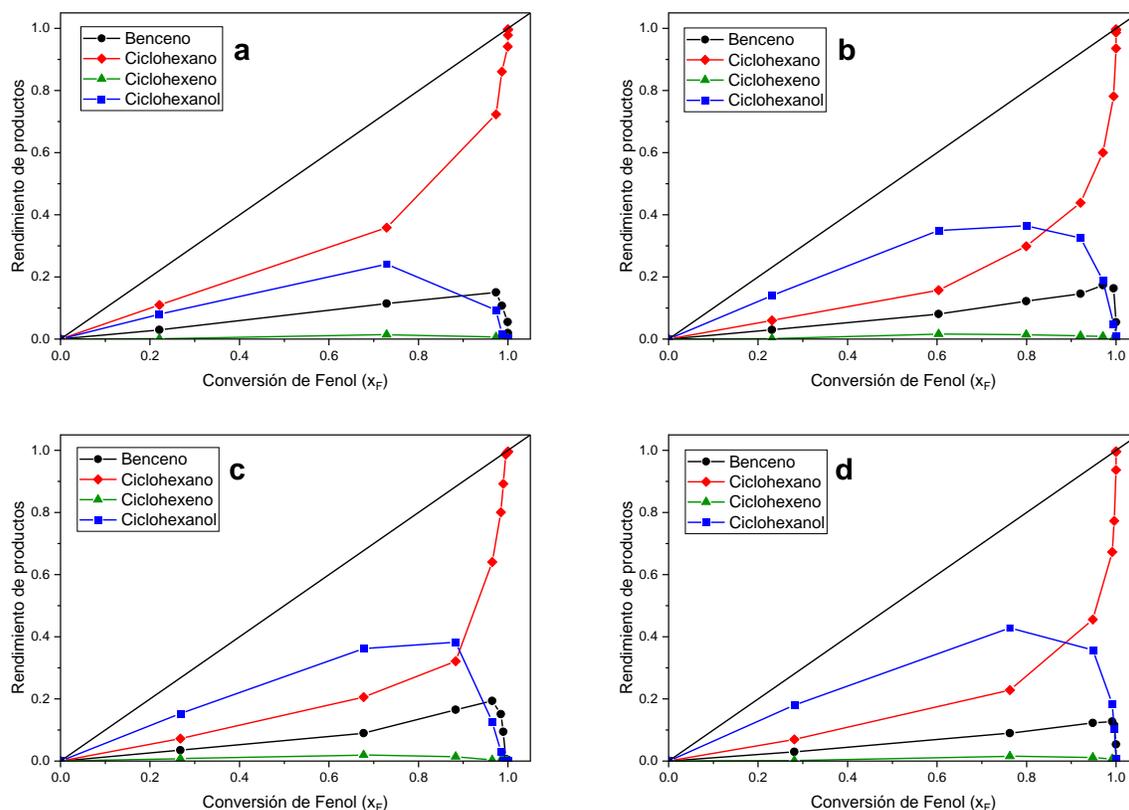


Figura 22. Rendimiento de Productos en función de la conversión de Fenol para los catalizadores: a) Ru3/TZ, b) Ru3Cu8/TZ, c) Ru3Cu10/TZ, d) Ru3Cu15/TZ.

La selectividad de los catalizadores monometálicos de cobre se muestran en la Figura 23 a) al 5% de conversión. Mientras que la selectividad del catalizador monometálico de Ru3/TZ y de los catalizadores bimetálicos Ru3Cu8/TZ, Ru3Cu10/TZ y Ru3Cu15/TZ se presenta en la Figura 23 b). Se observa que con todos los catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos se sigue preferencialmente la ruta de hidrogenación. El producto principal que se obtuvo a estas condiciones con los catalizadores de cobre Cu5/TZ y Cu8/TZ fue el ciclohexeno con aproximadamente 50%. Por otro lado, los catalizadores Cu10/TZ y Cu15/TZ tuvieron mayoritariamente ciclohexanol con 67.3% y 60.4% respectivamente. Se nota que el incremento de la carga de cobre en los catalizadores inhibe la reacción de hidrogenólisis y favorece la hidrogenación.

Por otro lado, el catalizador Ru3/TZ presentó mayor selectividad hacia ciclohexano (50%) en comparación con los catalizadores bimetálicos que mostraron principalmente ciclohexanol seguido

de ciclohexano. De la misma forma que en los catalizadores monometálicos, la carga de cobre en los catalizadores bimetálicos disminuye la hidrogenólisis y facilita la hidrogenación del fenol.

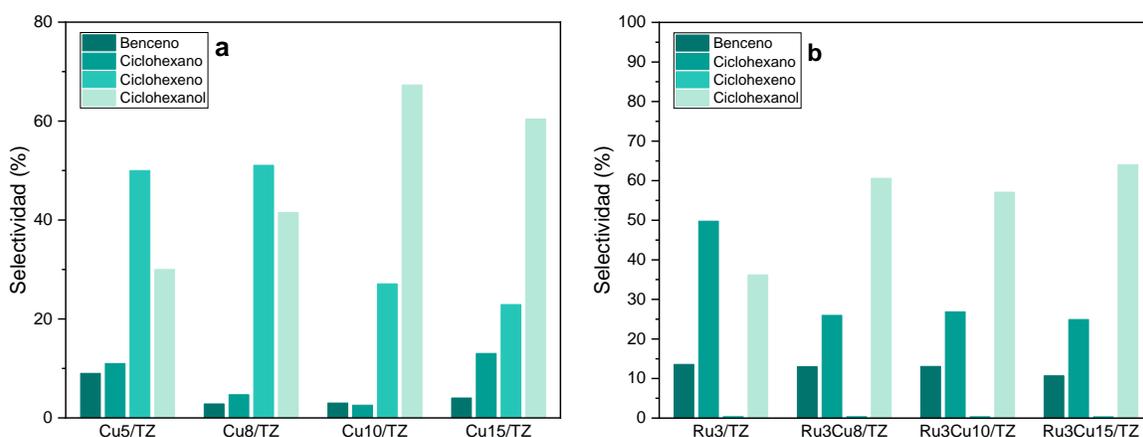


Figura 23. a) Selectividad al 5% de conversión de fenol en los catalizadores de Cu5/TZ, Cu8/TZ, Cu10/TZ y Cu15/TZ en la HDO de fenol. b) Selectividad al 20% de conversión de los catalizadores de Ru3/TZ, Ru3Cu8/TZ, Ru3Cu10/TZ y Ru3Cu15/TZ en la HDO de fenol.

6.2.3 Conclusiones

- El aumento de cobre en los catalizadores favoreció la actividad en la HDO de fenol, sugiriendo un efecto de promoción del cobre sobre el rutenio debido posiblemente a un cambio en el tamaño de partícula.
- El soporte de TiO₂-ZrO₂ benefició al catalizador monometálico de rutenio atribuido a una mayor área específica en donde es posible que el metal tenga una mejor dispersión y área expuesta que facilite la disociación de hidrógeno.
- Todos los catalizadores siguieron la ruta de hidrogenación obteniendo principalmente ciclohexanol a conversiones menores del 20% y ciclohexeno y ciclohexano a conversiones mayores.

6.3 Hidrodesulfuración de DBT

A continuación, se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores Ru₃Cu₁₅/TZ y Ru₃/TZ en la HDS de dibenzotiofeno (50ppmS) a 300°C y 800 psi de H₂. Se consideró sólo al catalizador bimetalico Ru₃Cu₁₅/TZ por ser el más activo en las pruebas de HDO y al catalizador Ru₃/TZ para evidenciar el efecto del cobre sobre el catalizador monometálico de rutenio en la HDS.

6.3.1 Actividad catalítica

En la Tabla 9 se muestran las velocidades iniciales de reacción en función de mol de DBT por peso del catalizador evaluado. Estas velocidades fueron estimadas tomando en cuenta una reacción de pseudo primer orden.

Tabla 9. Velocidades iniciales de desaparición de dibenzotiofeno para los catalizadores de Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDS a 300°C y 800 psi de H₂.

Catalizador	Ru ₃ /TZ	Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ
r_0 (mol/g _{cat} s) x 10 ⁸	4.6	8.7

La actividad del catalizador bimetalico Ru₃Cu₁₅/TZ fue aproximadamente el doble que la obtenida con el catalizador monometálico de rutenio. Esto se debe al efecto de promoción del Cu sobre el Ru/TZ. Es posible que el catalizador bimetalico experimente mayor tiotolerancia debido a la interacción del rutenio con el cobre formando partículas bimetalicas, esto en acuerdo con lo encontrado en los perfiles de TPR y a lo reportado por Lee et. al en los catalizadores de Rh-Ni en los procesos de reformado. [78]

6.3.2 Rendimiento de productos

En la Figura 24 se expone el rendimiento de productos obtenido en la HDS de DBT a 300°C y 800 psi de H₂ con los catalizadores Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ.

La HDS efectuada con el catalizador monometálico de Ru₃/TZ obtuvo una conversión de 36.1% de DBT en cuatro horas de reacción. Mientras que la reacción de HDS evaluada con el

6. Resultados y Discusión

catalizador Ru₃Cu₁₅/TZ alcanzó una conversión de 58.9% de DBT, es decir, una conversión 1.6 veces mayor que el monometálico de rutenio. En ambos casos, se obtuvieron bifenil y ciclohexilbenceno como productos de la HDS de DBT. En todo el transcurso de la reacción, se produjo mayoritariamente bifenil y en rendimientos menores al 10% se obtuvo ciclohexilbenceno.

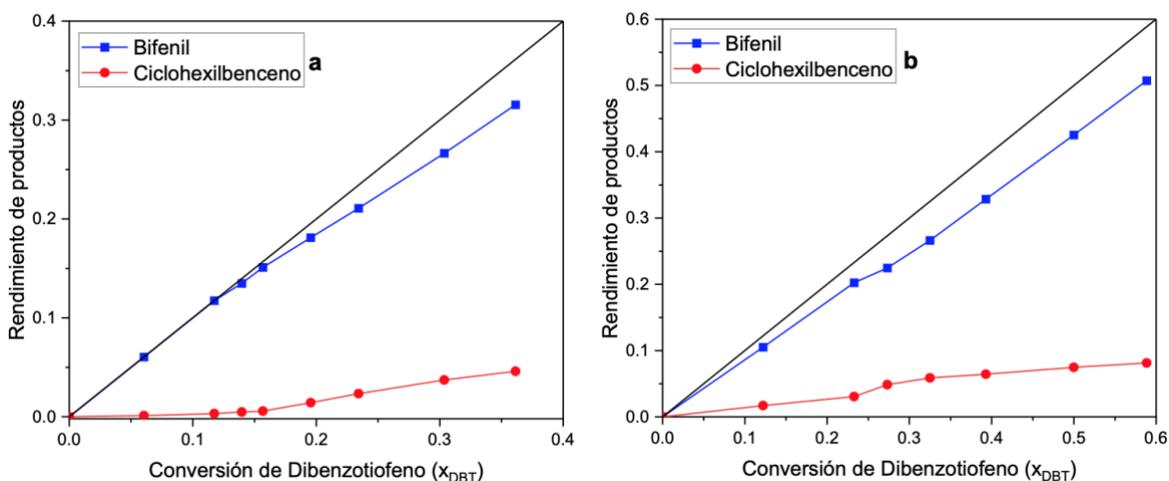


Figura 24. Rendimiento de Productos en función de la conversión de Dibenzotiofeno para los catalizadores: a) Ru₃/TZ, b) Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDS a 300°C y 800 psi de H₂ con un concentración inicial de 50 ppm S.

La selectividad de los catalizadores Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDS de DBT se muestra en la Figura 25 a conversión de 10%. Se observa que en ambos catalizadores se tiene una producción predominante de bifenil (~90%) y una menor selectividad a los productos de hidrogenación: ciclohexilbenceno y biciclohexil (~10%). Es claro que la ruta principal que se sigue es la desulfuración directa.

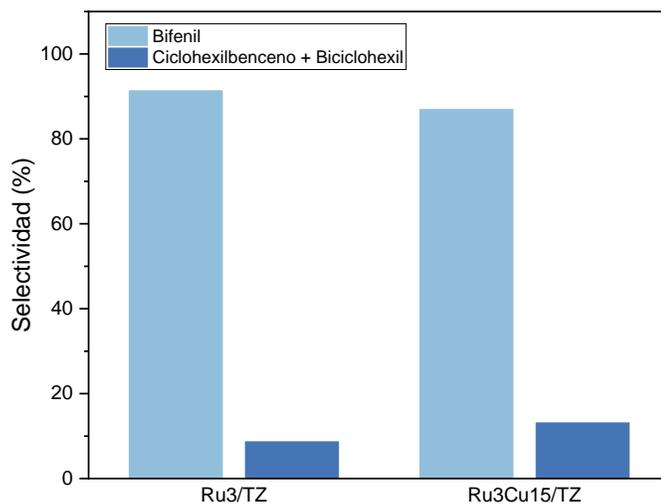


Figura 25. Selectividad al 20% de conversión de DBT en los catalizadores de Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDS.

6.3.3 Conclusiones

- La velocidad de reacción inicial mostrada por el catalizador bimetalico de Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDS de DBT fue el doble a la registrada por el catalizador monometalico de Ru₃/TZ a las mismas condiciones, posiblemente debido a la formación de partículas bimetalicas en la fase activa que aporte una mayor tiotolerancia.
- Tanto en Ru₃/TZ como en Ru₃Cu₁₅/TZ la ruta de reacción preferida fue la desulfuración directa obteniendo mayoritariamente bifenil.

6.4 Coprocesamiento de fenol y DBT

En esta sección se exponen los resultados obtenidos en la evaluación de los catalizadores Ru_{0.5}/TiO₂, Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ en el coprocesamiento de fenol (500 ppm O) y DBT (50 ppm S) a 300°C y 800 psi de H₂. Asimismo, también se exhiben los resultados de la variación de la concentración inicial de azufre (50 ppm S, 100 ppm S y 200 ppm S) en el coprocesamiento de fenol y DBT.

6.4.1 Actividad Catalítica

En la Figura 26 se comparan las velocidades de reacción inicial de la HDO de fenol en el coprocesamiento de fenol y DBT evaluada en tres diferentes catalizadores: rutenio al 0.5%p/p soportado en TiO₂ (Ru_{0.5}/TiO₂), Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ. El orden en la actividad catalítica que se obtuvo fue el siguiente: Ru₃Cu₁₅/TZ > Ru₃/TZ > Ru_{0.5}/TiO₂. El catalizador Ru₃/TZ mostró una actividad catalítica 14 veces mayor que el catalizador Ru_{0.5}/TiO₂. Mientras que el catalizador Ru₃Cu₁₅/TZ aumentó 4.3 veces la velocidad inicial con respecto a Ru₃/TZ. El aumento en la actividad en el catalizador Ru₃/TZ puede estar relacionado a la presencia de la zirconia en el soporte de titania que le confiere mayor estabilidad y tiotolerancia al catalizador. Por otro lado, algunos estudios han reportado que los catalizadores bimetalicos pueden presentar mayor resistencia al azufre debido a los cambios en su configuración electrónica que causa la sinergia entre ambos metales. [49] [79]

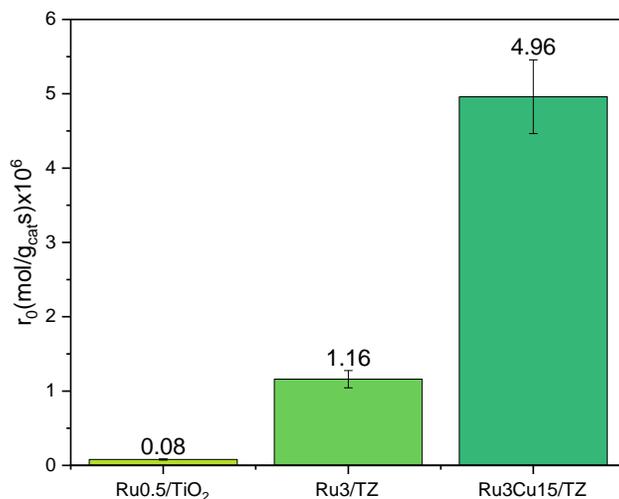


Figura 26. Comparación de velocidades iniciales de desaparición del fenol para Ru0.5/TiO₂, Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ con una concentración inicial de 50 ppm S.

Por otro lado, en la Figura 27 se observa el efecto de la concentración inicial de azufre sobre la velocidad inicial de la HDO de fenol en el catalizador Ru3Cu15/TZ. Al aumentar la concentración de azufre de 50 ppm S a 100 ppm S la velocidad inicial disminuyó 2.8 veces, de igual forma al variar la concentración a 200 ppm S la actividad decreció aún más en un factor de 3.2 con respecto a la actividad obtenida con una concentración de 200 ppm S. Se nota claramente una inhibición provocada por el aumento de la concentración de azufre causado probablemente por la competencia por sitios entre los reactivos y el H₂S generado in situ por las reacciones de HDS.

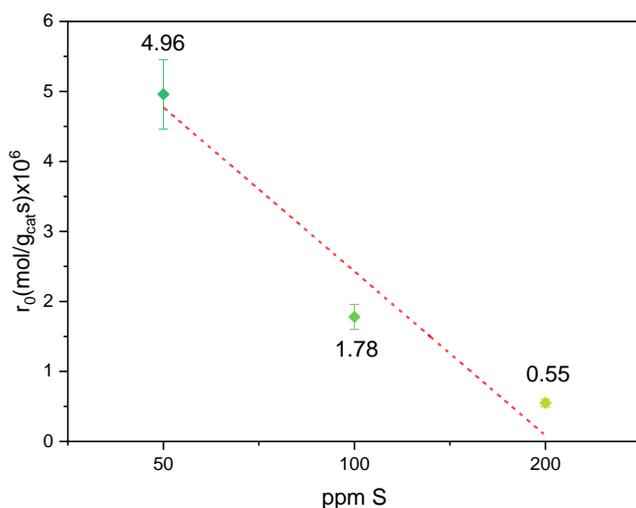


Figura 27. Comparación de velocidades iniciales de desaparición del fenol para Ru3Cu15/TZ con diferentes concentraciones iniciales: 50 ppm S, 100 ppm S y 200 ppm S. en el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi de H₂.

En cuanto a la HDS de DBT en el coprocesamiento, las velocidades iniciales de reacción en catalizadores de Ru0.5/TiO₂, Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ se muestran en la Figura 28. Al igual que en la HDO de fenol, el catalizador monometálico de Ru soportado en TiO₂-ZrO₂ presentó una mejora en la actividad de 1.8 veces con respecto al catalizador soportado en TiO₂. Asimismo, la incorporación de cobre al 15% en el catalizador de Ru3/TZ mostró una velocidad inicial de desaparición de DBT 2.6 veces mayor en comparación al catalizador monometálico sobre el mismo soporte.

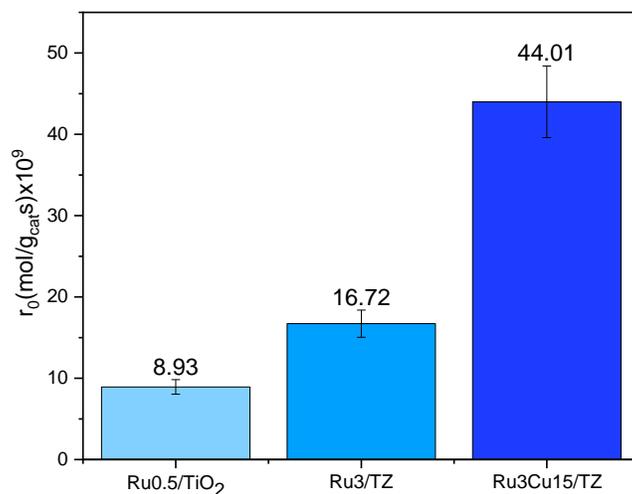


Figura 28. Comparación de velocidades iniciales de desaparición del dibenzotiofeno para: Ru0.5/TiO₂, Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ con una concentración inicial de 50 ppm S en el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi de H₂.

La mejora en la actividad por parte del catalizador bimetalico puede ser explicada por la formación de un enlace metal-metal que provoca perturbaciones significativas en las propiedades electrónicas de los metales enlazados. Estas perturbaciones pueden modificar la afinidad química de un metal por el azufre. Debido a esto, algunos autores han realizado estudios con metales como: Cu, Ag, Au, Al, Zn, Sn en catalizadores bimetalicos con base en metales nobles. El objetivo principal de estos metales es actuar como bloqueadores de sitio para evitar la formación de grandes conjuntos de metales nobles como en este caso Ru. De esta forma se producen pequeños conjuntos bimetalicos reduciendo así la sensibilidad de los catalizadores de Ru al envenenamiento por azufre. [80] [81]

Similar al caso de la HDO de fenol en el coprocesamiento de fenol y DBT, al evaluar el catalizador Ru3Cu15/TZ con diferentes concentraciones iniciales de azufre 50 ppm S, 100 ppm S y 200 ppm S se presentó un decaimiento en la velocidad inicial de reacción en la HDS de DBT. Como se observa en la Figura 29, la actividad disminuye 1.3 veces cuando se aumenta la concentración de azufre de 50 ppm a 100 ppm. No obstante, cuando la concentración inicial de azufre se duplicó a 200

ppm S, la velocidad inicial de reacción no decayó significativamente como en el caso anterior. Se tuvo una disminución del 7% con respecto a la actividad obtenida con una concentración de 100 ppm S.

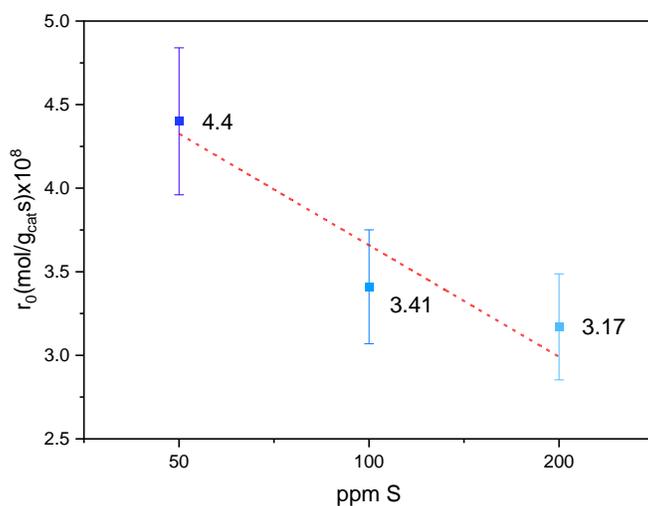


Figura 29. Comparación de velocidades iniciales de desaparición del dibenzotiofeno para Ru3Cu15/TZ con diferentes concentraciones iniciales 50 ppm S, 100 ppm S y 200 ppm S en el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi de H₂.

Para resaltar el efecto inhibitorio de la concentración de azufre en la HDO de fenol y en la HDS de DBT en la Tabla 10 se presenta un factor de inhibición (Ec. 40) que relaciona la velocidad inicial tanto de la HDO de fenol sola como la de la HDS de DBT sola con las respectivas velocidades iniciales en presencia de diferentes concentraciones de azufre.

$$\text{Factor de inhibición} = \frac{r_{0i}}{r'_{0i}} = \frac{\text{velocidad inicial de } i \text{ solo}}{\text{velocidad inicial de } i \text{ en coprocesamiento}} \quad \text{Ec. 40}$$

Donde i=fenol o DBT, según sea el caso.

Se observa que la actividad en la HDO de fenol disminuye considerablemente al agregar 50 ppm S en el coprocesamiento y sigue decayendo en función del aumento en la concentración de azufre llegando a un valor 254 veces menor cuando se tiene 200 ppm S.

6. Resultados y Discusión

Tabla 10. Factor de inhibición relativo en la HDO de fenol y la HDS de DBT en función de la concentración inicial de azufre.

Concentración inicial de azufre (ppm S)	HDO de fenol	HDS de DBT
Ru3/TZ		
50	53.7	2.7
Ru3Cu15/TZ		
50	28.3	1.9
100	78.8	2.5
200	254.3	2.7

Por otra parte, el catalizador Ru3Cu15/TZ no sólo se vio inhibido en la HDO de fenol durante el coprocesamiento. La velocidad de reacción inicial del DBT en coprocesamiento también mostró una caída con respecto a la evaluación de la HDS de DBT sola. Sin embargo, a diferencia de la HDO de fenol la inhibición en la HDS de DBT es menor. La velocidad de reacción inicial de DBT con una concentración de 50 ppm S en presencia de fenol es aproximadamente la mitad de la obtenida en las pruebas de HDS sola. Mientras que para una concentración de 100 ppm S, la actividad catalítica se reduce 2.5 veces y finalmente para el doble de concentración de azufre 200 ppm S, el grado de inhibición no cambia mucho en comparación con lo obtenido a 100 ppm S, pues se reduce 2.7 veces.

Se puede suponer que la inhibición en ambas reacciones se debe a la desactivación del catalizador. Esto debido a la competencia por los sitios de los productos intermedios o incluso del mismo DBT en la superficie catalítica del catalizador limitando el acceso a los sitios activos. A mayor cantidad de azufre, mayor se observa este fenómeno especialmente en la HDO de fenol. Este efecto inhibitorio se atribuyó principalmente a las interacciones del compuesto azufrado y del H₂S producido en las reacciones con la fase activa que forman sulfuros metálicos superficiales estables y por lo tanto evitan que los reactivos adsorban, resultando en el envenenamiento del catalizador con base en metales nobles. [82]

6.4.2 Rendimiento de productos

En la Figura 30 se muestran las gráficas de rendimiento vs conversión para fenol en el coprocesamiento en catalizadores de Ru0.5/TiO₂ (a), Ru3/TZ (b) y Ru3Cu15/TZ (c) a 300°C y 800 psi de H₂. El catalizador Ru0.5/TiO₂ (a) mostró una conversión pobre de fenol de 6%. Al cambiar el soporte a TiO₂-ZrO₂ la conversión aumentó ligeramente a 9%.

En cambio, al agregar cobre al 15% al catalizador monometálico de Ru3/TZ se logró una conversión 4 veces mayor que su predecesor, obteniendo una conversión del 36%. El cobre en el catalizador mejoró las propiedades del catalizador incrementando su resistencia al azufre y aminorando su desactivación. El comportamiento del ciclohexanol en estas gráficas se presenta de forma similar. A conversiones bajas se obtuvo una predominante producción de este y un rendimiento escaso de benceno, ciclohexeno y ciclohexano. Al llegar a un máximo de ciclohexanol, éste comenzó a decrecer para convertirse finalmente en ciclohexano. En los tres casos no se produjeron rendimientos mayores al 5% de benceno ni de ciclohexeno.

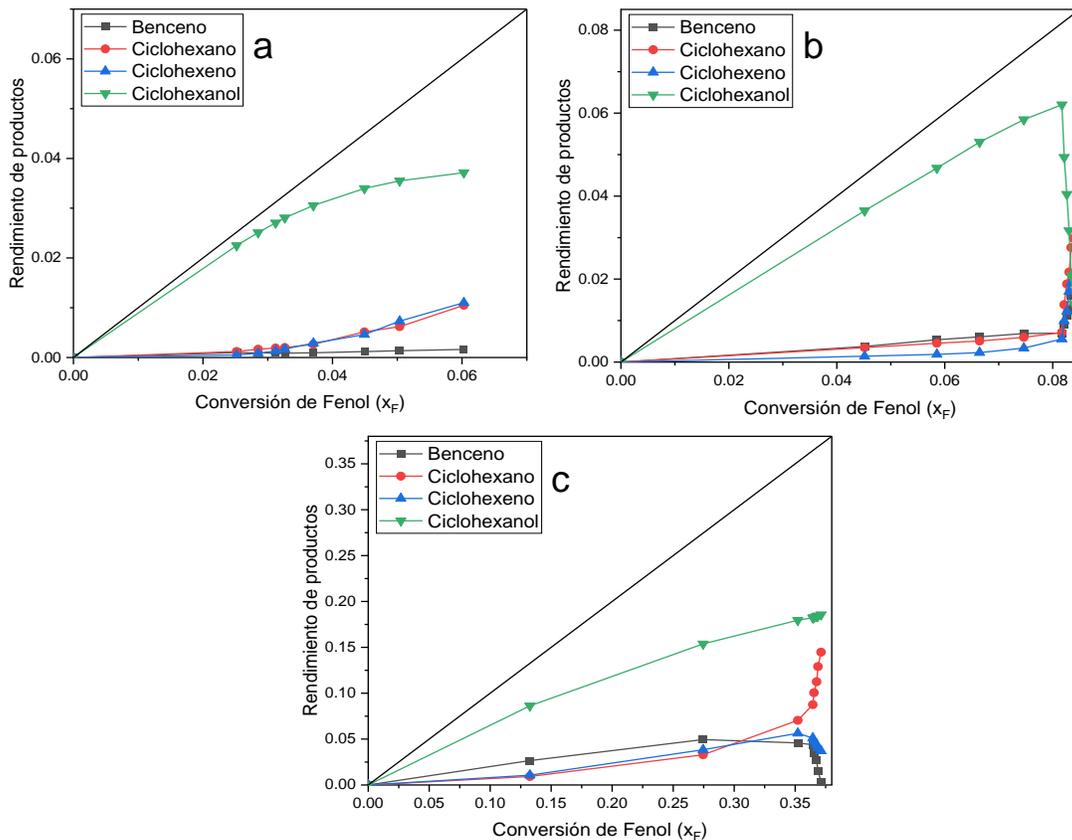


Figura 30. Rendimiento de Productos en función de la conversión de Fenol para los catalizadores: a) Ru0.5/TiO₂, b) Ru3/TZ y c) Ru3Cu15/TZ en el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi de H₂ con una concentración inicial de 50 ppm S.

6. Resultados y Discusión

Por otro lado, los rendimientos de HDS de estas mismas pruebas se muestran en la Figura 31. En la HDS de DBT se obtuvieron conversiones un poco mayores a las obtenidas en la HDO. Para el catalizador soportado en TiO_2 se logró 9%. En el catalizador de rutenio soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se tuvo un aumento del 47% en comparación de $\text{Ru}0.5/\text{TiO}_2$ con 17% de conversión. Al igual que en la HDO, el catalizador de $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ fue el que presentó mayor conversión con 36%. En todos los casos se obtuvo mayormente bifenil y rendimientos menores al 10% de ciclohexilbenceno y biciclohexil siendo el rendimiento más alto en el catalizador de $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$.

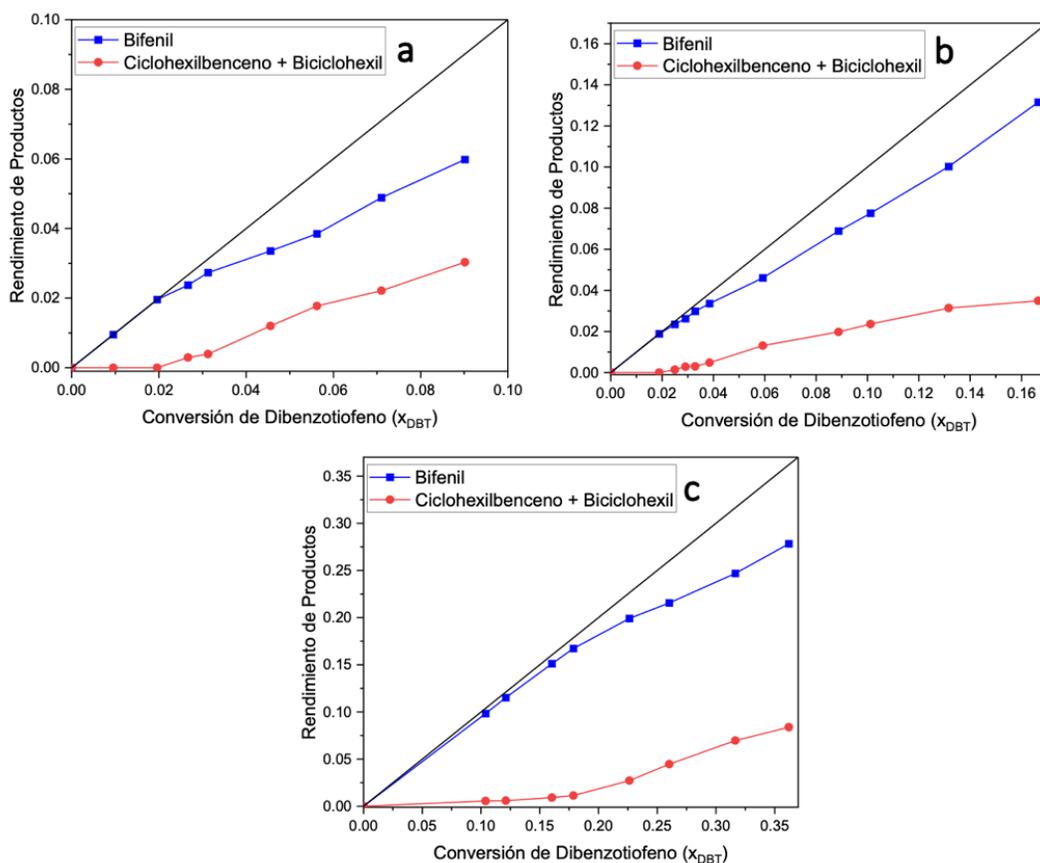


Figura 31. Rendimiento de Productos en función de la conversión de DBT para los catalizadores: a) $\text{Ru}0.5/\text{TiO}_2$, b) Ru_3/TZ y c) $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ en el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi de H_2 con una concentración inicial de 50 ppm S .

De igual manera, en la Figura 32 se presentan los rendimientos obtenidos por el catalizador $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ en el coprocesamiento de fenol y DBT al variar la concentración de azufre. Se resalta que el aumento en la concentración de azufre afecta directamente la conversión de fenol. La reacción con menor contenido de azufre fue la que presentó mayor conversión (36%). Al incrementar la concentración de azufre a 100 ppm , la conversión cayó casi 60% en comparación con la prueba a 50

6. Resultados y Discusión

ppm S. Asimismo, la reacción con 200 ppm S fue la que presentó mayor inhibición al disminuir 75% la conversión comparada con aquella a 50 ppm S. Al mismo tiempo, en las tres gráficas se puede ver una mayoritaria producción de ciclohexanol y a medida que se aumenta la concentración de azufre se tiene menor rendimiento de productos desoxigenados.

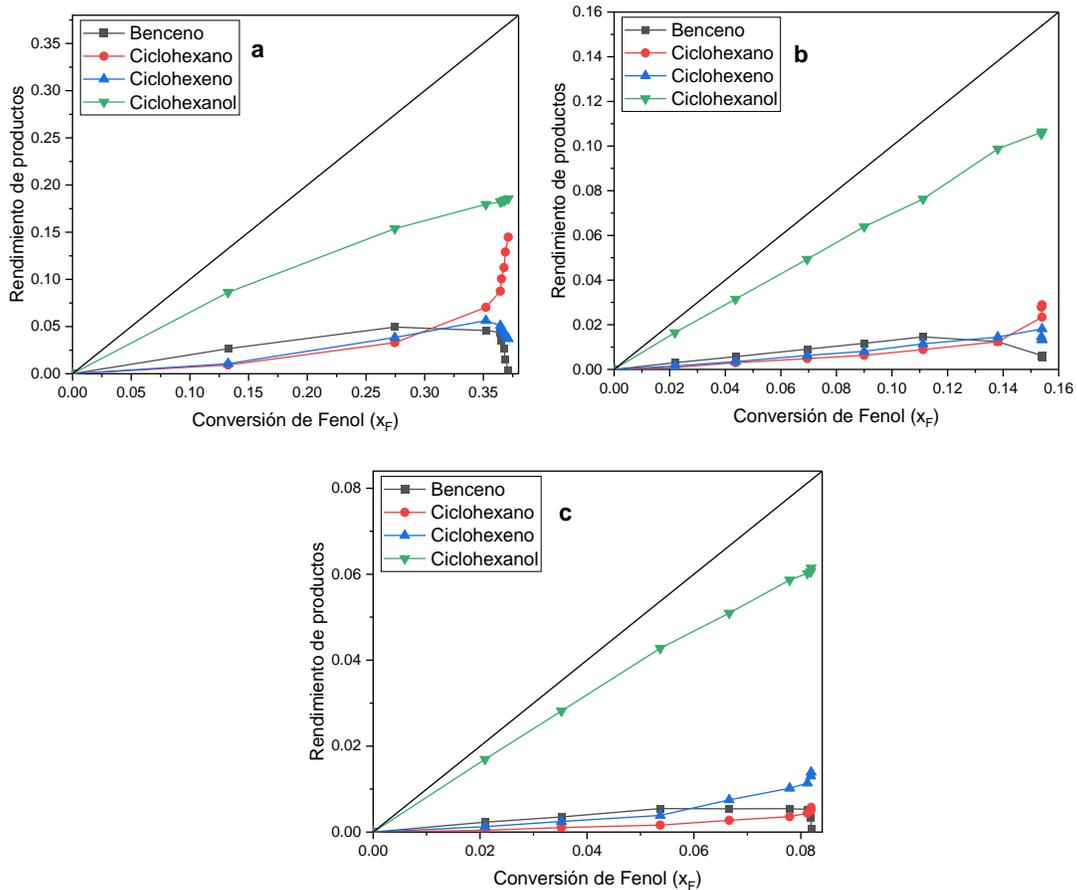


Figura 32. Rendimiento de Productos en función de la conversión de Fenol para Ru₃Cu₁₅/TZ con concentraciones iniciales: a) 50 ppm S, b) 100 ppm S y c) 200 ppm S en el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi de H₂.

El efecto de la concentración de azufre sobre el rendimiento de la HDS de DBT en el coprocesamiento se puede ver en la Figura 33. Así como en la HDO, el aumento de la concentración de azufre también impacta la conversión de DBT. Esta disminuye de forma similar que, en la HDO, siendo la reacción a 50 ppm S la de mayor conversión y la prueba a 200 ppm S la de menor conversión. Este efecto puede darse por la competencia de sitios activos que a su vez se ven afectados por la fuerte adsorción de los compuestos azufrados limitando su disponibilidad.

Con respecto al rendimiento, se observa en todo momento una mayor producción del producto de la desulfuración directa (bifenil) que de la hidrogenación (ciclohexilbenceno). Sin embargo, ambos rendimientos tienden a disminuir con el cambio a mayor concentración de azufre.

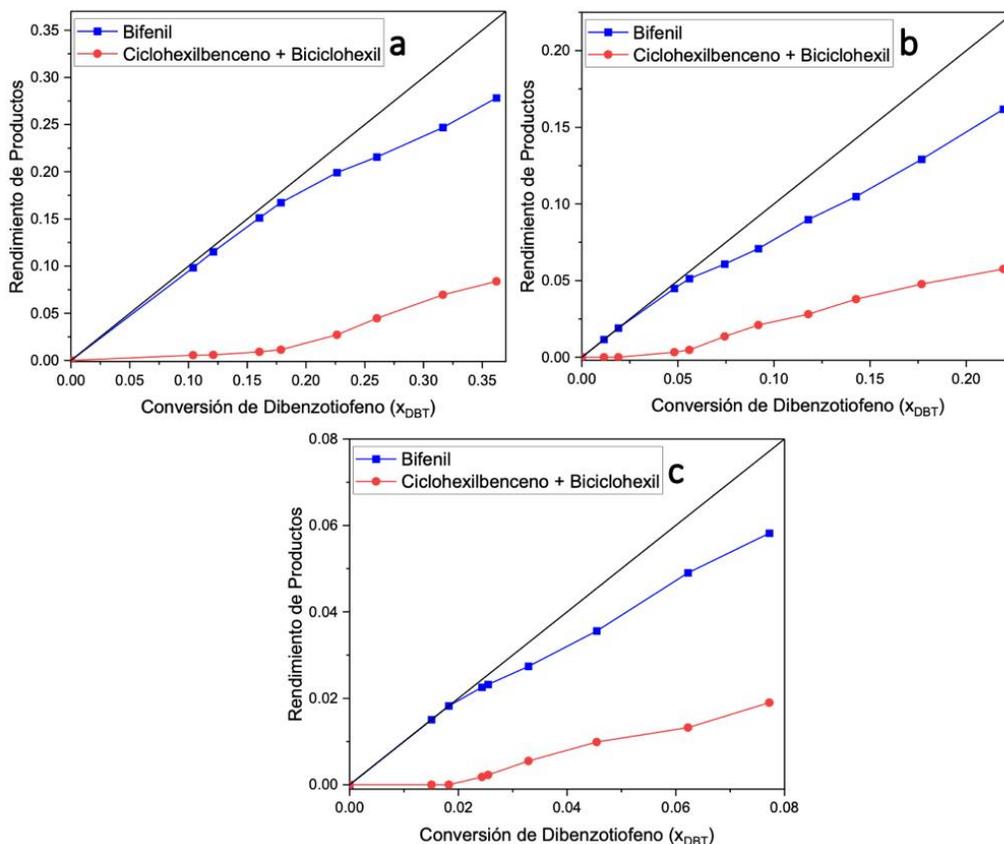


Figura 33. Rendimiento de Productos en función de la conversión de DBT para Ru₃Cu₁₅/TZ con concentraciones iniciales: a) 50 ppm S, b) 100 ppm S y c) 200 ppm S en el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi de H₂.

La selectividad al 10% obtenida en las pruebas de coprocesamiento en Ru_{0.5}/TiO₂, Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ tanto para la HDO de fenol (a) como para la HDS de DBT (b) con una concentración inicial de 50 ppm S se observa en la Figura 34. En el catalizador Ru_{0.5}/TiO₂ se tiene una selectividad principalmente hacia la hidrogenación de fenol con una mayor proporción de ciclohexanol y una selectividad mínima hacia benceno.

Al soportar el rutenio en la TiO₂-ZrO₂ se tiene un cambio de selectividad hacia productos de hidrogenación completa como ciclohexeno y ciclohexano. Asimismo, la selectividad hacia ciclohexanol disminuyó alrededor de 70% en comparación con el catalizador soportado en TiO₂. Además, aunque en este soporte se favoreció la ruta de hidrogenación también se tuvo un aumento

del 80% en la selectividad hacia benceno comparado con el catalizador soportado en TiO_2 . Este resultado sugiere que en Ru_3/TZ existen sitios activos de diferente naturaleza en donde se realiza la hidrogenólisis y la hidrogenación de fenol. Por otro lado, al agregar Cu al 15% en el catalizador de Ru_3/TZ se favorece la selectividad hacia ciclohexanol en un 70% y se inhibió alrededor de 40% la selectividad de productos de hidrogenación completa.

En el caso de la HDS de DBT (Figura 34-b), en todos los catalizadores se obtuvo principalmente una selectividad hacia desulfuración directa obteniendo como producto bifenil. Sin embargo, también se observa selectividad hacia la hidrogenación, es decir ciclohexilbenceno. En el catalizador $\text{Ru}_{0.5}/\text{TiO}_2$ se presentó el mayor porcentaje hacia ciclohexilbenceno con alrededor del 30%. Al cambiar el soporte a $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ esta selectividad disminuyó alrededor de 15% y al agregar Cu al 15% esta se redujo aproximadamente 25%. El soporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y la adición de cobre en el catalizador favorece entonces la selectividad hacia la desulfuración directa.

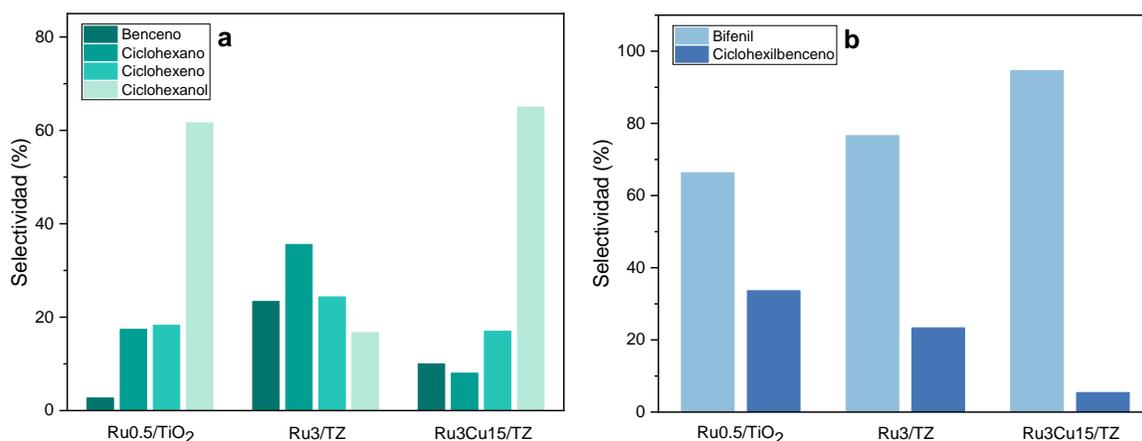


Figura 34. Selectividad al 10% de conversión en los catalizadores de $\text{Ru}_{0.5}/\text{TiO}_2$, Ru_3/TZ y $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ en el coprocesamiento de a)fenol y b)DBT.

Por otro lado, en la Figura 35 se presenta la selectividad obtenida por el catalizador $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ al variar la concentración de azufre en el coprocesamiento de fenol (a) y DBT (b) a 300°C y 800 psi de H_2 .

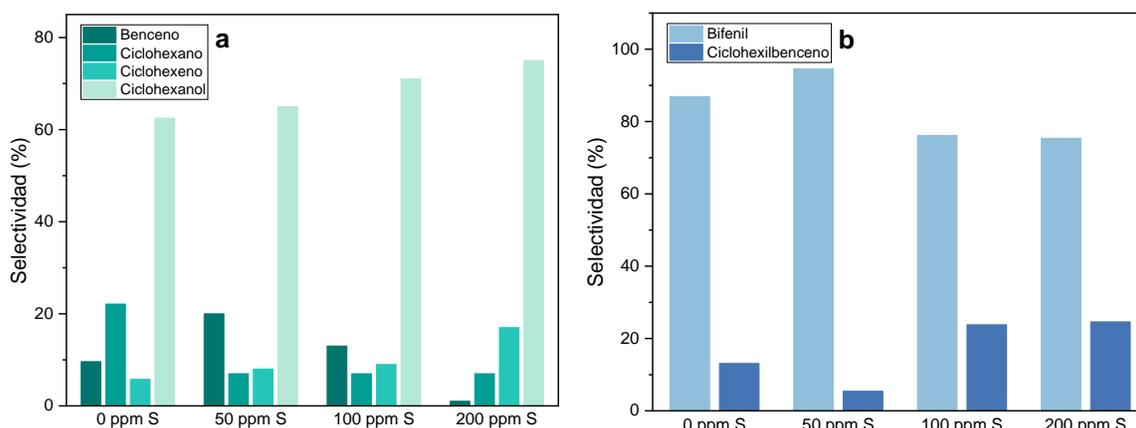


Figura 35. Selectividad al 10% de conversión en el catalizador Ru₃Cu₁₅/TZ en el coprocesamiento de a) fenol y b) DBT.

A mayor concentración de azufre, existe un claro cambio de selectividad en la HDO de fenol especialmente en el ciclohexanol y el ciclohexano. La selectividad hacia el ciclohexanol comparada con la prueba obtenida sin presencia de azufre aumenta 8% al incrementar la concentración de azufre a 50 ppm, al pasar a 100 ppm S la selectividad de ciclohexanol aumentó 13% mientras que con 200 ppm S se obtuvo la selectividad máxima 22% mayor. Estos resultados indican una inhibición de la hidrogenólisis posiblemente por el bloqueo de los sitios ácidos de Lewis responsables llevarla a cabo. A mayor concentración de azufre, existe mayor competencia por los sitios activos y es probable que tanto el DBT como algunos intermediarios se adsorban en la superficie del catalizador limitando la actividad de hidrogenólisis.

6.4.3 Conclusiones

- El catalizador de Ru₃/TZ mostró una actividad significativamente mayor en comparación con el catalizador de Ru_{0.5}/TiO₂. Dicho aumento se relaciona con la presencia de la zirconia que tentativamente le confiere mayor estabilidad y tolerancia.
- Asimismo, el catalizador bimetálico de Ru₃Cu₁₅/TZ presentó mayor actividad que el catalizador de Ru₃/TZ atribuido a la sinergia entre ambos metales.
- El aumento de la concentración de azufre inhibe la actividad en la HDO de fenol probablemente por la competencia por los sitios activos entre los compuestos oxigenados y sulfurados.

- El cobre en la fase activa del catalizador con base en rutenio posiblemente actúa como un bloqueador de sitio que evita la formación de grandes conjuntos de rutenio y favorece la creación de conjuntos bimetalicos con una menor sensibilidad a los compuestos azufrados.

6.5 Modelo cinético en la HDO de fenol

Para evaluar y cuantificar el efecto de la concentración de cobre en los catalizadores sobre las reacciones de HDO, los datos obtenidos de la evaluación catalítica en un reactor Batch para la hidrodeshidrogenación de fenol a 300°C y 800 psi H₂ se aplicaron en las ecuaciones mostradas en el apartado 5.6. De esta forma, se estimaron los parámetros con la herramienta Solver de Excel utilizando el motor GRG Nonlinear para problemas no lineales.

6.5.1 Estimación de parámetros en la hidrodeshidrogenación de Fenol

En la Tabla 11 se presentan las pseudoconstantes normalizadas respecto a k_4 obtenidas a partir del modelo presentado en el capítulo 5.6. Es evidente que la selectividad que siguen todos los catalizadores evaluados es la ruta de hidrogenación. Sin embargo, en los catalizadores bimetalicos esta ruta se favorece 1.25 veces más en comparación con el catalizador monometálico de rutenio y es dos ordenes de magnitud mayor que en los catalizadores monometálicos de cobre.

Por otra parte, en los catalizadores monometálicos de cobre la reacción que se lleva a cabo más rápido es la producción de ciclohexano a partir de la conversión de ciclohexanol, siendo entre 1.2 y 15 veces más rápida que la conversión de benceno a ciclohexano. Por su parte, en los catalizadores con rutenio esta reacción se vio aún más favorecida especialmente en el catalizador monometálico de 3%Ru al mostrar una constante 5 veces mayor debido probablemente a su alta capacidad de hidrogenólisis. En el caso de los bimetalicos se aumentó alrededor de 3 veces la constante cinética para la conversión de ciclohexanol (k_3) en comparación con sus homólogos de Cu monometálico. Este efecto sugiere que la adición de cobre en los catalizadores modera la actividad de hidrogenólisis del rutenio hacia los productos finales de desoxigenación al menos en un 30%, lo que está en acuerdo con lo reportado por Salazar et al. quienes encontraron que al aumentar la relación Cu/Ru la hidrogenólisis de glicerol se veía disminuida. [42]

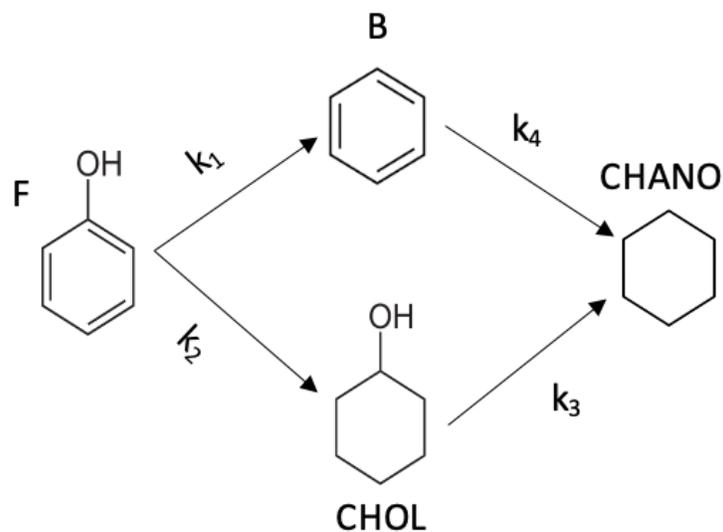


Figura 36. Esquema de reacción simplificado de la HDO de fenol.

Tabla 11. Comparación de pseudoconstantes para la HDO de fenol en catalizadores monometálicos de Cu/TZ y bimetalógicos de RuCu/TZ.

Catalizador	k1	k2	k3	k4	k1/k2
Cu8/TZ	1.70×10^{-3}	3.68×10^{-2}	1.49	1	5.0×10^{-2}
Cu10/TZ	2.80×10^{-3}	5.51×10^{-2}	1.03	1	5.0×10^{-2}
Cu15/TZ	4.50×10^{-3}	6.06×10^{-2}	1.25	1	7.0×10^{-2}
Ru3/TZ	1.01	3.80	5.26	1	2.6×10^{-1}
Ru3Cu8/TZ	1.60	5.11	3.55	1	3.1×10^{-1}
Ru3Cu10/TZ	1.37	5.58	4.73	1	2.1×10^{-1}
Ru3Cu15/TZ	1.13	6.62	3.10	1	2.0×10^{-1}

6.5.2 Factor de sinergia en la actividad de los catalizadores bimetalógicos

El efecto del cobre en la sinergia observada en los catalizadores bimetalógicos se puede cuantificar tomando en cuenta la contribución de la actividad de los sistemas monometálicos y compararlo con las pseudoconstantes obtenidas en los catalizadores bimetalógicos. Como se observa en las Ec. 41 y Ec. 42, la contribución de cada metal se incorporó en dos constantes diferentes identificadas como k_1' y k_2' .

$$k1'(Ru3CuX) = k1(Ru3) + k1(CuX) \quad Ec. 41$$

$$k2'(Ru3CuX) = k2(Ru3) + k2(CuX) \quad Ec. 42$$

Así mismo, se propuso un factor de sinergia que relaciona estas constantes con las obtenidas experimentalmente. El incremento en el valor de las $k1$ y $k2$ obtenidas experimentalmente (Tabla 11) respecto al valor calculado de $k1'$ y $k2'$ es considerado el factor de sinergia entre los metales. A continuación, en la Figura 37 se presenta un gráfico comparativo de estos factores en función de la carga metálica de cobre.

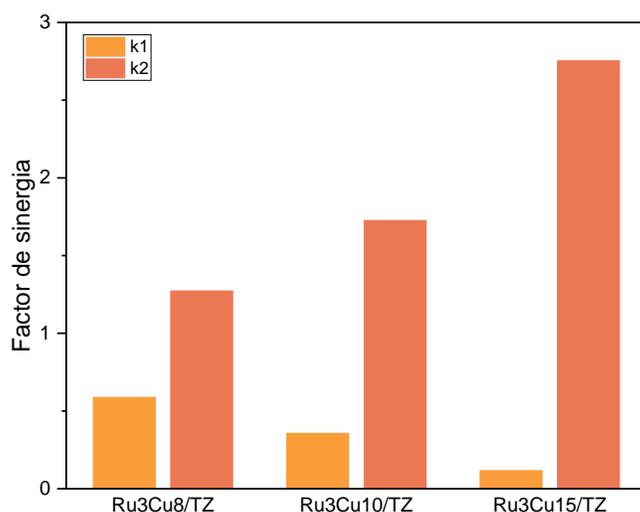


Figura 37. Factor de sinergia en la actividad de hidrogenólisis ($k1$) e hidrogenación ($k2$) de los catalizadores bimetalicos.

Se observa que el efecto de sinergia tiene un mayor efecto en la pseudoconstante $k2$ correspondiente a la ruta de hidrogenación. Por el contrario, en la pseudoconstante $k1$ relacionada con la hidrogenólisis de fenol el factor de sinergia disminuye en función de la concentración de cobre en el catalizador. A mayor concentración de Cu se incrementó la capacidad de hidrogenación ya que es posible que el Cu adsorba y polarice las especies de fenol haciendo más fácil su hidrogenación por el efecto spillover del átomo de hidrógeno proveniente del Ru al Cu. [83]

6.5.3 Validación de modelo en la hidroxigenación de Fenol

En la Figura 38 se presenta la validación del modelo cinético antes propuesto en el apartado 5.6 con los datos experimentales de la serie de reacciones realizadas en Batch para los catalizadores monometálicos de cobre.

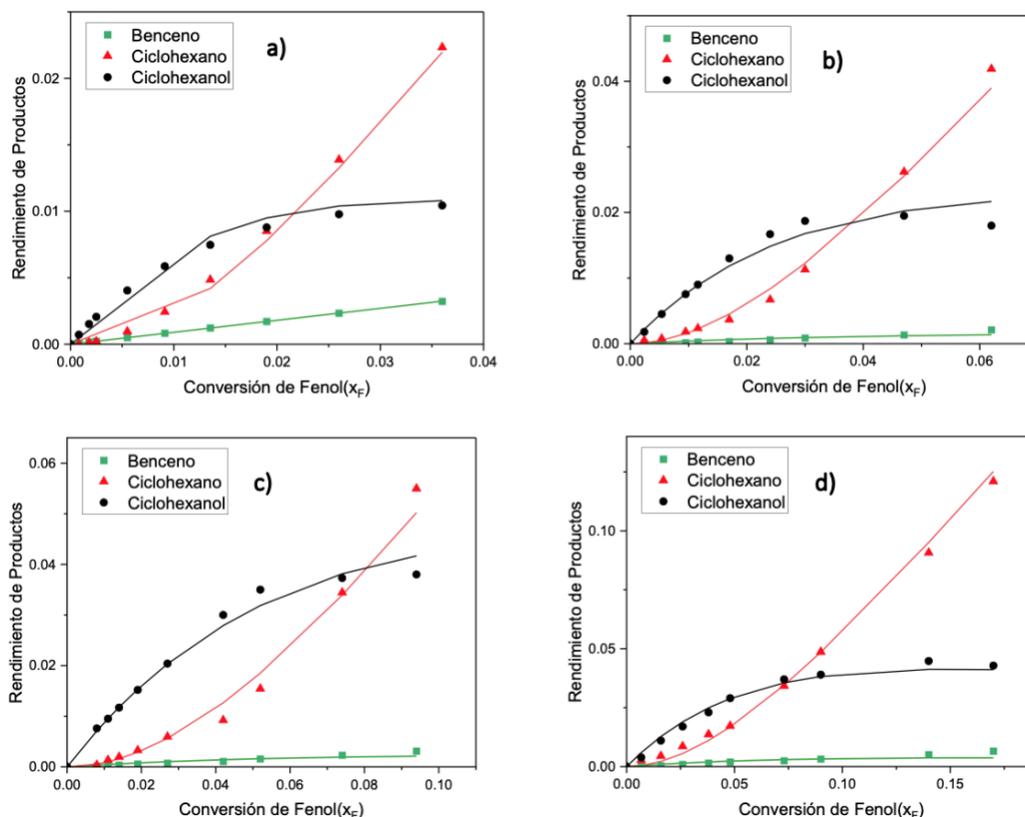


Figura 38. Comparación del rendimiento de productos de HDO obtenido experimentalmente con lo determinado a partir del modelo propuesto para los catalizadores a) Cu5/TZ, b) Cu8/TZ, c) Cu10/TZ y d) Cu15/TZ.

Asimismo, en la Figura 39 se muestra la validación del modelo cinético con los datos experimentales de la HDO de fenol en el catalizador monometálico de rutenio y los catalizadores bimetálicos RuCu/TZ. Se confirma que las curvas de rendimiento de los productos obtenidas a partir del modelo cinético (línea continua) siguen una tendencia similar a lo encontrado experimentalmente. Los puntos experimentales fuera del modelo se consideran dentro del intervalo de incertidumbre probando que el modelo cinético propuesto describe satisfactoriamente el comportamiento de dichos catalizadores en las reacciones de hidrogenación de fenol a 300°C y 800 psi de H₂.

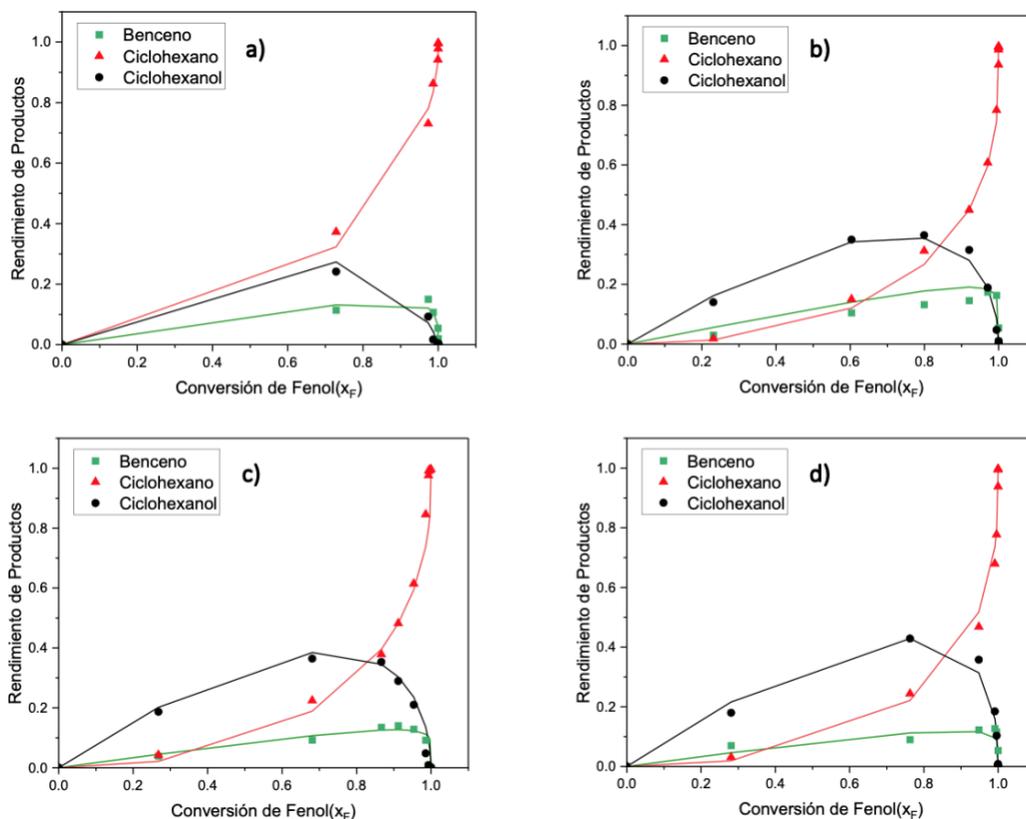


Figura 39. Comparación del rendimiento de productos de HDO obtenido experimentalmente con lo determinado a partir del modelo propuesto para los catalizadores a) Ru₃/TZ, b) Ru₃Cu₈/TZ, c) Ru₃ Cu₁₀/TZ y d) Ru₃Cu₁₅/TZ.

6.6 Modelo cinético en la HDS de DBT

La estimación de parámetros se realizó a partir de la evaluación catalítica en un reactor Batch para la hidrodesulfuración de DBT a 300°C y 800 psi H₂. Los parámetros fueron estimados con la herramienta Solver de Excel utilizando el motor GRG Nonlinear para problemas no lineales.

6.6.1 Estimación de parámetros en la Hidrodesulfuración de DBT

En la Tabla 12 se presentan las pseudoconstantes normalizadas respecto a k₇ obtenidas a partir del modelo presentado en el capítulo 5.6. Tanto el catalizador monometálico Ru₃/TZ como el bimetálico Ru₃Cu₁₅/TZ siguen preferentemente la selectividad hacia la desulfuración directa. Sin embargo, en el catalizador monometálico esta ruta se favorece 7 veces más sobre la hidrogenación en comparación con el catalizador bimetálico. La velocidad de producción de ciclohexilbenceno por la ruta de hidrogenación es mínima.

Tabla 12. Comparación de pseudoconstantes para la HDS de DBT en catalizadores de Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ.

Catalizador	k5	k6	k7	k5/k6
Ru3/TZ	1.61	0.03	1	49.30
Ru3Cu15/TZ	14.45	2.14	1	6.74

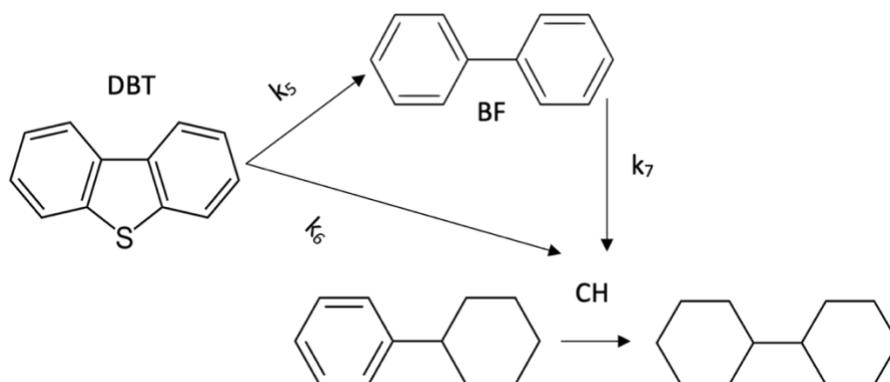


Figura 40. Esquema de reacción simplificado para la HDS de DBT.

6.6.2 Factor de promoción

El efecto promotor del cobre sobre la actividad en la HDS se cuantificó por medio de un factor de promoción (Ec. 43) que relaciona las constantes k_5 y k_6 del catalizador monometálico de Ru3/TZ con el catalizador bimetálico de Ru3Cu15/TZ.

$$\frac{k_{i_{Ru3Cu15/TZ}}}{k_{i_{Ru3/TZ}}} = \text{Factor de promoción} \quad \text{Ec. 43}$$

Donde $i=5, 6$.

En la Figura 41 se presentan los resultados de este factor de promoción. Es notable que el cobre promueve tanto la ruta de desulfuración directa como la hidrogenación. Sin embargo, la hidrogenación se promueve significativamente más en el catalizador bimetálico que en el catalizador monometálico de rutenio. La presencia de cobre en el catalizador bimetálico promovió la velocidad de hidrogenación en un 98% en comparación con el monometálico. Las propiedades hidrogenantes del cobre influyen en la selectividad de la HDS de DBT, pero la ruta preferida sigue siendo la desulfuración directa.

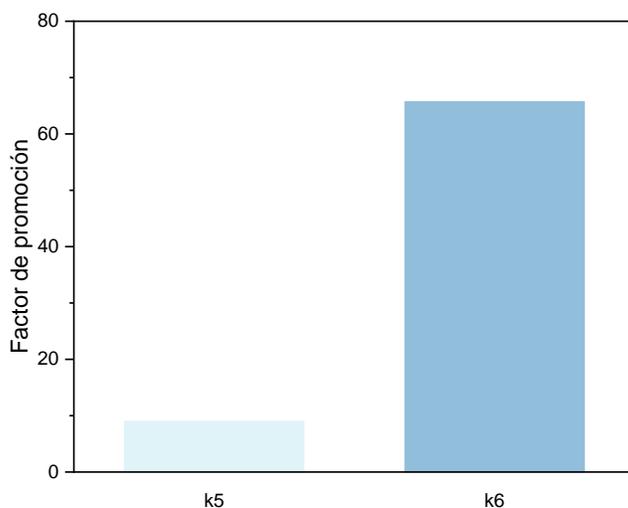


Figura 41. Factor de promoción debido al cobre en el catalizador bimetálico Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDS de DBT.

6.6.3 Validación de Modelo en HDS de DBT

En la Figura 42 se muestra la validación del modelo cinético con los datos experimentales de la HDS de DBT en el catalizador monometálico de rutenio y el catalizador bimetálico Ru₃Cu₁₅/TZ. Se valida que las curvas de rendimiento de los productos obtenidas a partir del modelo cinético (línea continua) siguen una tendencia similar a lo encontrado experimentalmente. El modelo cinético propuesto describe satisfactoriamente el comportamiento de dichos catalizadores en las reacciones de hidrodesulfuración de DBT a 300°C y 800 psi de H₂.

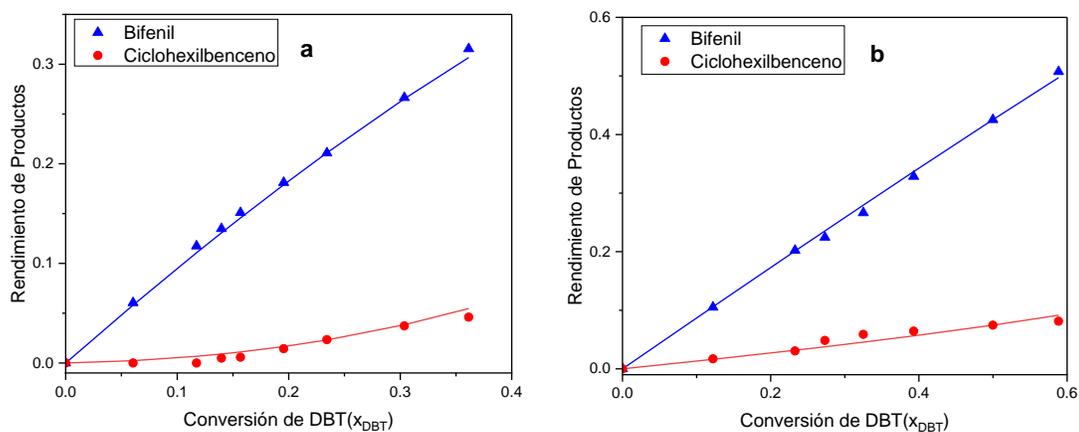


Figura 42. Comparación del rendimiento de productos de HDS obtenido experimentalmente con lo determinado a partir del modelo propuesto para los catalizadores a) Ru₃/TZ y b) Ru₃Cu₁₅/TZ.

6.7 Modelos cinéticos en el coprocesamiento de fenol y DBT

La estimación de parámetros se realizó a partir de la evaluación catalítica en un reactor Batch para el coprocesamiento de fenol y DBT a 300°C y 800 psi H₂. Los parámetros fueron estimados con la herramienta Solver de Excel utilizando el motor GRG Nonlinear para problemas no lineales.

6.7.1 Hidrodesoxigenación de fenol en el coprocesamiento con DBT

Las pseudoconstantes de velocidad de reacción normalizadas respecto a k₄, obtenidas de la HDO de fenol durante el coprocesamiento con dibenzotiofeno a 50 ppm S se presentan en la Tabla 13. En los tres catalizadores se favorece la ruta de hidrogenación sobre la desoxigenación directa. El catalizador monometálico de Ru soportado en TiO₂-ZrO₂ mostró un cambio en la pseudoconstante de velocidad hacia hidrogenación 4 veces mayor que la obtenida en el catalizador soportado en TiO₂. Las pseudoconstantes de velocidad hacia la desoxigenación son muy similares en ambos catalizadores, así como las pseudoconstantes k₃ relacionadas con la producción de compuestos desoxigenados por a ruta de hidrogenación.

Tabla 13. Comparación de pseudoconstantes para la HDO de fenol en catalizadores Ru0.5/TiO₂, Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ a 50 ppm S.

Catalizador	k1	k2	k3	k4	k1/k2
Ru0.5/TiO ₂	0.03	0.19	1.86	1	0.17
Ru3/TZ	0.03	0.70	1.79	1	0.04
Ru3Cu15/TZ	0.16	1.03	2.62	1	0.15

Se observa que al agregar cobre al 15% al catalizador de Ru3/TZ se promovió la ruta de hidrogenación 1.5 veces. Sin embargo, la ruta de desoxigenación directa también tuvo un incremento del 80% respecto al catalizador sin cobre. No obstante, la ruta de hidrogenación presenta una pseudoconstante de velocidad 85% mayor que la obtenida para la desoxigenación directa. De igual forma, la producción de ciclohexeno y ciclohexano se vio beneficiada por la ruta de hidrogenación, pues se determinó una pseudoconstante de velocidad 32% mayor que la obtenida con el catalizador monometálico de Ru3/TZ. Tanto el soporte de TiO₂-ZrO₂ como el cobre favorecen principalmente la hidrogenación en la HDO de fenol durante el coprocesamiento, siendo Ru3Cu15/TZ el que presenta mayores pseudoconstantes de velocidad.

6. Resultados y Discusión

El efecto del azufre en la HDO se cuantificó mediante un coeficiente de envenenamiento definido como:

$$\frac{k_{iHDO}}{k_{iHDO+S}} = \text{coeficiente de envenenamiento} \quad \text{Ec. 44}$$

Donde $i=1, 2$ y k_{iHDO} es la constante de velocidad de la HDO sola y k_{iHDO+S} es la constante de velocidad de la HDO en presencia de azufre. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Coeficientes de envenenamiento en la HDO de fenol en el coprocesamiento con catalizadores Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ a 50 ppm S.

Catalizador	Coef. Env. k1	Coef. Env. k2
Ru3/TZ	33	5.4
Ru3Cu15/TZ	7.2	5.4

No sólo en el catalizador monometálico Ru3/TZ se presentó inhibición en las constantes k_1 (hidrogenólisis) y k_2 (hidrogenación) si no también en el catalizador bimetalico Ru3Cu15/TZ. Sin embargo, en ambos casos, el efecto es mayor en la pseudoconstante k_1 . Por otro lado, a pesar de que el catalizador bimetalico presenta envenenamiento, este se reduce 4.6 veces en la constante k_1 con relación al catalizador monometálico de Ru.

Por otro lado, en la Tabla 15 se muestran las pseudoconstantes cinéticas de la HDO de fenol igualmente normalizadas respecto a k_4 en Ru3Cu15/TZ durante el coprocesamiento con DBT a diferentes concentraciones de azufre.

Tabla 15. Comparación de pseudoconstantes para la HDO de fenol en catalizadores Ru3Cu15/TZ a 0 ppm S, 50 ppm S, 100 ppm S y 200 ppm S.

Catalizador	k1	k2	k3	k4	k1/k2
0 ppm S	1.13	5.58	3.10	1	0.20
50 ppm S	0.16	1.03	2.62	1	0.15
100 ppm S	0.01	0.11	0.18	1	0.22
200 ppm S	0.01	0.06	0.60	1	0.09

Al evaluar la HDO a 50 ppm S se encontró una disminución de todas las pseudoconstantes, y se sigue teniendo una preferencia hacia la ruta de hidrogenación. La pseudoconstante k_1 relacionada con la producción de benceno disminuyó 7 veces en comparación con la reacción libre de azufre. Mientras que la pseudoconstante k_2 correspondiente a la obtención de fenol por la ruta de hidrogenación disminuyó 5 veces. La constante de velocidad hacia los productos desoxigenados por la ruta de hidrogenación fue la menos influenciada al decaer sólo 15%.

En las pruebas a mayor concentración de azufre (100 ppm S y 200 ppm S) este efecto de inhibición es más notable, especialmente en la hidrogenólisis de fenol (k_1). A 200 ppm S la constante k_1 se inhibe en un factor de dos ordenes de magnitud en comparación a la reacción sin azufre por lo que la ruta de hidrogenación sigue siendo predominante. No obstante, la pseudoconstante k_2 relacionada con la ruta de hidrogenación se ve inhibida alrededor de 96 veces a 200 ppm S en comparación con la HDO de fenol sola. El efecto de inhibición por la concentración de azufre afecta principalmente los sitios de hidrogenólisis relacionados sobre todo con sitios metálicos. De esta forma se ralentiza la conversión de fenol a productos desoxigenados.

De igual forma, se evaluó el coeficiente de envenenamiento en las pseudoconstantes obtenidas al variar la concentración de azufre en las reacciones de coprocesamiento. Los resultados de estos coeficientes se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Coeficientes de envenenamiento en la HDO de fenol en el coprocesamiento con el catalizador de Ru₃Cu₁₅/TZ a 100 ppm S y 200 ppm S.

Catalizador	Coef. Env. k_1	Coef. Env. k_2
100 ppm S	88.04	52.08
200 ppm S	112.69	95.93

Al aumentar la concentración de azufre el coeficiente de envenenamiento aumenta para k_1 , así como para k_2 . No obstante, la inhibición es más marcada en la constante k_1 , por lo que la hidrogenólisis se ve más afectada a mayor concentración de azufre.

6.7.2 Validación del modelo de la HDO de fenol en el coprocesamiento

En la Figura 43 se muestra la validación del modelo cinético con los datos experimentales de la HDO de fenol en el catalizador monometálico de rutenio soportado en TiO_2 y en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, así como en el catalizador bimetalico $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$. Se encontró que las curvas de rendimiento de los productos obtenidas a partir del modelo cinético (línea continua) siguen una tendencia similar a lo encontrado experimentalmente.

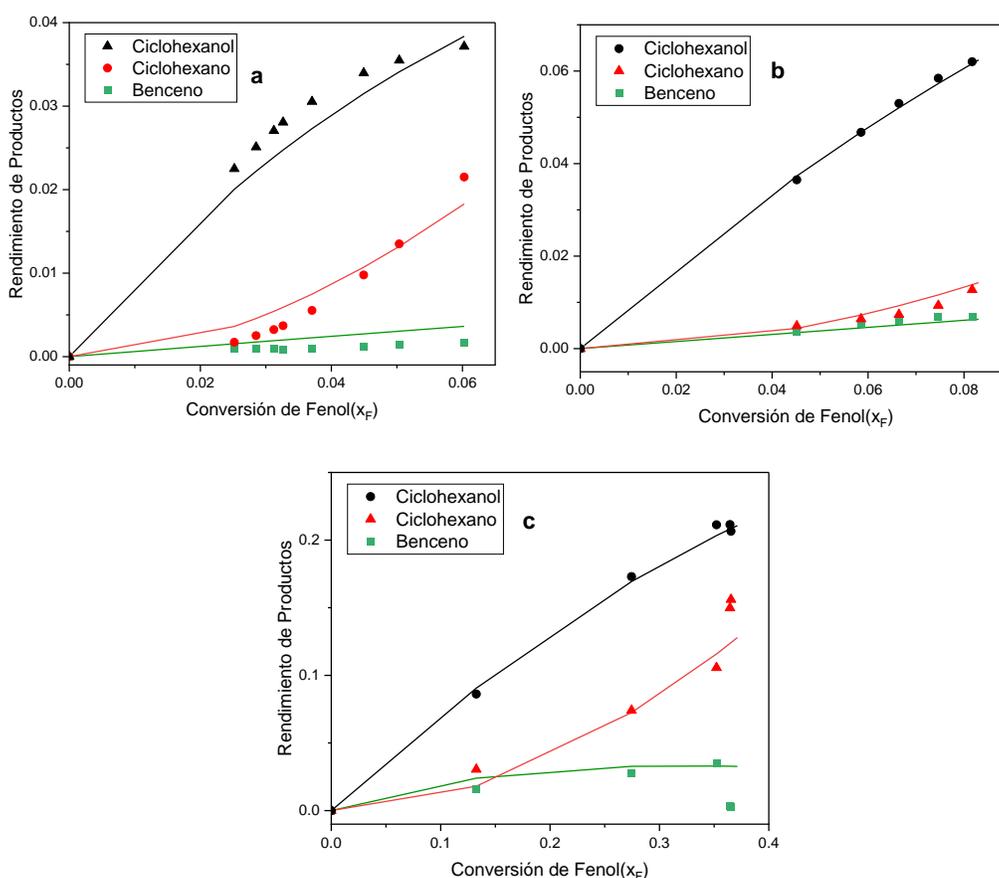


Figura 43. Comparación del rendimiento de productos de HDO en el coprocesamiento obtenidos experimentalmente con los determinados a partir del modelo propuesto para los catalizadores a) $\text{Ru}_{0.5}/\text{TiO}_2$, b) Ru_3/TZ y c) $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ a 50 ppm S.

En la Figura 44 se observa la validación del modelo cinético con los datos experimentales de la HDO de fenol en el catalizador bimetalico $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ en el coprocesamiento de fenol y DBT a diferentes concentraciones de azufre. Al igual que en los casos anteriores, las curvas de rendimiento

de los productos obtenidas a partir del modelo cinético (línea continua) presentan una tendencia similar a lo encontrado experimentalmente.

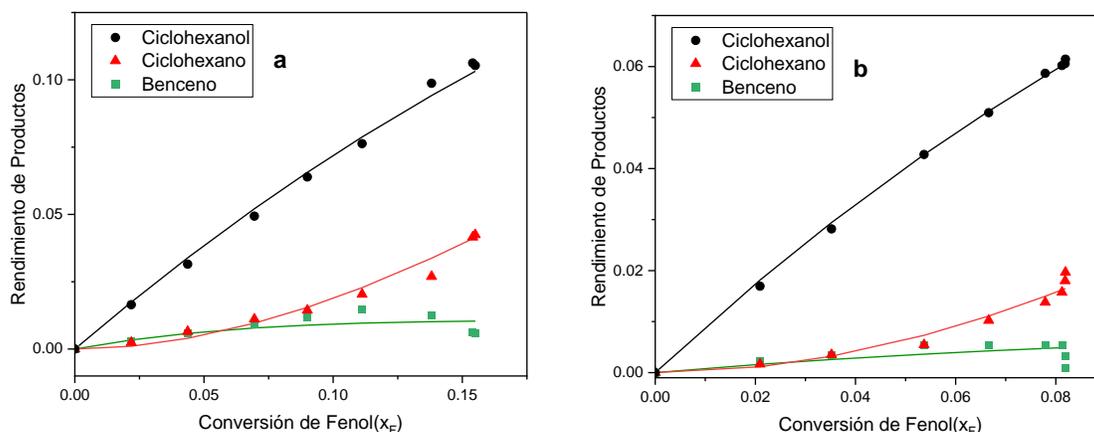


Figura 44. Comparación del rendimiento de productos de HDO en el coprocesamiento obtenidos experimentalmente con los determinados a partir del modelo propuesto para el catalizador Ru3Cu15/TZ a 100 ppm S y 200 ppm S.

6.7.3 Hidrodesulfuración de DBT en el coprocesamiento con fenol

Las constantes cinéticas de la HDS de DBT en el coprocesamiento con fenol en diferentes catalizadores: Ru0.5/TiO₂, Ru3/TZ, Ru3Cu15/TZ se exponen en la Tabla 17. En todos los catalizadores se tiene una preferencia hacia la ruta de desulfuración directa. El catalizador de Ru0.5/TiO₂ mostró una pseudoconstante cinética alrededor de 9 veces menor hacia la desulfuración directa en comparación con los catalizadores soportados en TiO₂-ZrO₂. La mayor diferencia entre la pseudoconstante k5 (desulfuración directa) y k6 (hidrogenación) se presenta en el catalizador Ru3Cu15/TZ ya que la constancia hacia desulfuración directa es 20.22 veces mayor a la de hidrogenación.

Tabla 17. Comparación de pseudoconstantes para la HDS de DBT en catalizadores Ru0.5/TiO₂, Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ a 50 ppm S.

Catalizador	k5	k6	k7	k5/k6
Ru0.5/TiO ₂	0.11	0.01	1	17.12
Ru3/TZ	1.15	0.25	1	4.70
Ru3Cu15/TZ	0.87	0.04	1	20.22

6.7.4 Validación del modelo de la HDS de DBT en el coprocesamiento

De igual forma, en la Figura 45 se observa la validación del modelo cinético con los datos experimentales de la HDS de DBT en el catalizador monometálico de rutenio soportado en TiO_2 y en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, así como en el catalizador bimetálico $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$. Se encontró que las curvas de rendimiento de los productos obtenidas a partir del modelo cinético (línea continua) siguen una tendencia similar a lo encontrado experimentalmente.

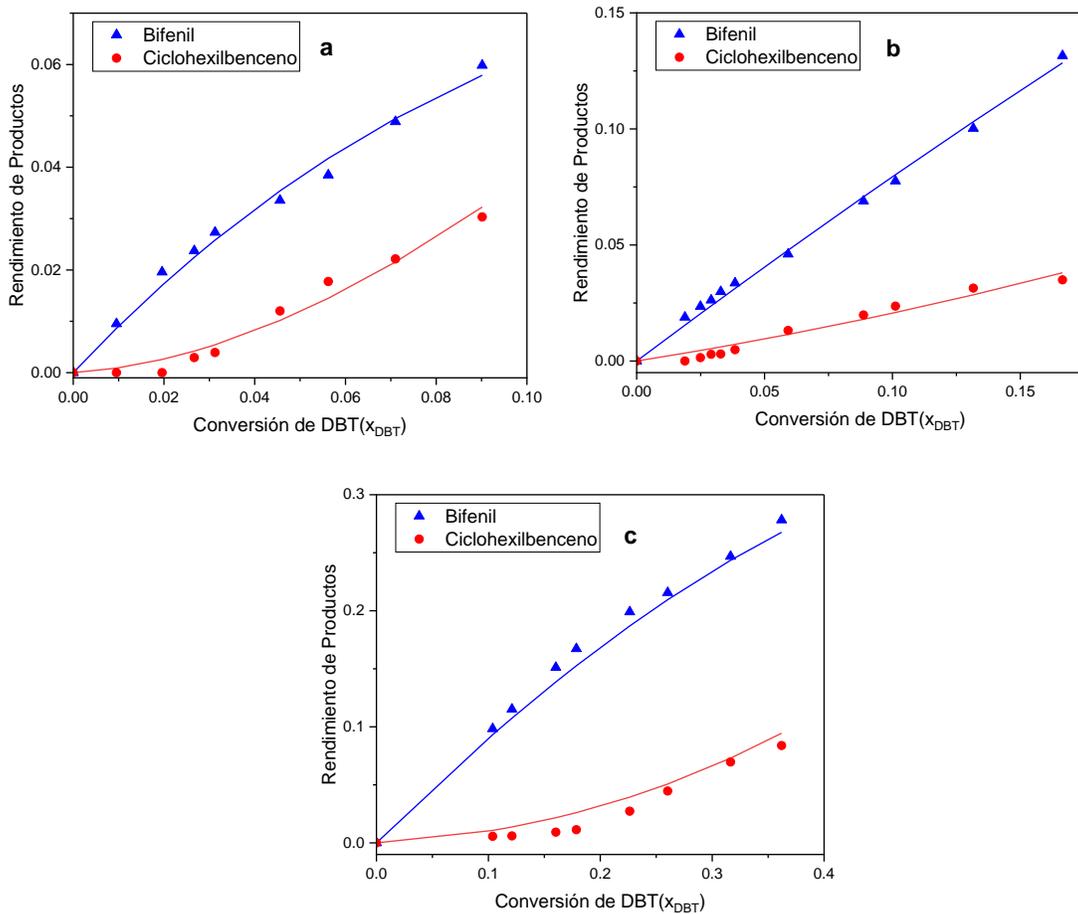


Figura 45. Comparación del rendimiento de productos de HDS en el coprocesamiento obtenidos experimentalmente con los determinados a partir del modelo propuesto para los catalizadores a) Ru_3/TZ y b) $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ a 50 ppm S.

Por otro lado, al variar la concentración de azufre la selectividad se mantiene hacia la desulfuración directa. Sin embargo, a mayores concentraciones de azufre se presenta una inhibición de la constante k_5 (desulfuración directa). Al aumentar la concentración a 100 ppm S, esta

6. Resultados y Discusión

pseudoconstante cinética decrece 26% y al llegar a una concentración de 200 ppm S, la constante k_5 disminuye 84% en comparación a la evaluación de coprocesamiento a 50 ppm S.

Tabla 18. Comparación de pseudoconstantes para la HDS de DBT en catalizadores Ru3Cu15/TZ a 0 ppm S, 50 ppm S, 100 ppm S y 200 ppm S.

Catalizador	k_5	k_6	k_7	k_5/k_6
50 ppm S	0.87	0.04	1	20.22
100 ppm S	0.65	0.12	1	5.58
200 ppm S	0.14	3.9×10^{-3}	1	36.09

En la Figura 46 se observa la validación del modelo cinético con los datos experimentales de la HDS de DBT en el catalizador bimetálico Ru3Cu15/TZ en el coprocesamiento de fenol y DBT a diferentes concentraciones de azufre. Se encontró que las curvas de rendimiento de los productos obtenidas a partir del modelo cinético (línea continua) siguen una tendencia similar a lo encontrado experimentalmente.

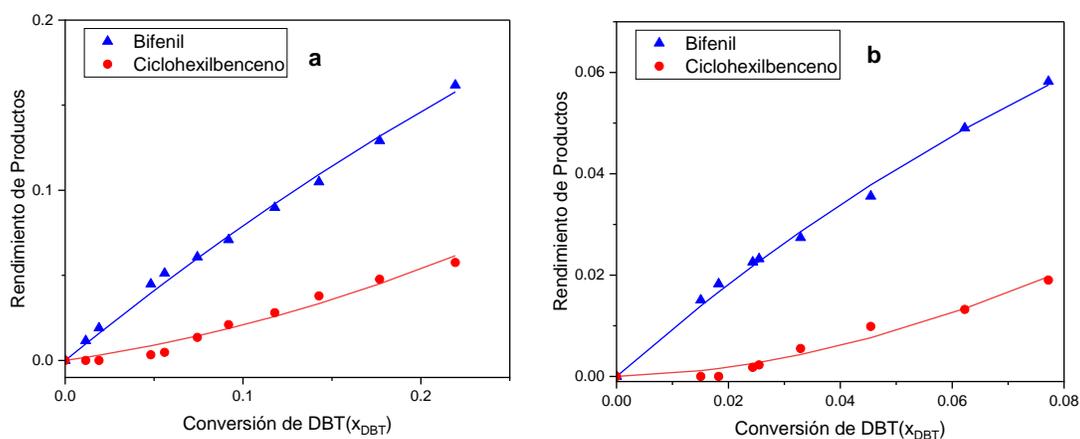


Figura 46. Comparación del rendimiento de productos de HDS en el coprocesamiento obtenidos experimentalmente con los determinados a partir del modelo propuesto para el catalizador Ru3Cu15/TZ a 100 ppm S y 200 ppm S.

6.8 Conclusiones del estudio cinético

- La relación k_1/k_2 mostró que la selectividad que siguen todos los catalizadores evaluados en la HDO de fenol en un reactor Batch es la ruta de hidrogenación.
- La reacción que se lleva a cabo más rápido sobre los catalizadores monometálicos de cobre en la HDO de fenol es la producción de ciclohexano a partir de la conversión de ciclohexanol. Por su parte, en el catalizador de 3%Ru la constante k_3 relacionada con la producción de ciclohexano por la conversión de ciclohexanol fue 5 veces mayor debido probablemente a su alta capacidad de hidrogenólisis. Por lo tanto, se observó que el cobre en los catalizadores regula la actividad de hidrogenólisis del rutenio hacia los productos finales de desoxigenación.
- El efecto de sinergia de los metales en los catalizadores bimetálicos fue mayor en la ruta de hidrogenación e incrementó en función de la concentración de cobre en los catalizadores. Por el contrario, el factor de sinergia en la ruta de desoxigenación directa fue disminuyendo a medida de la cantidad de cobre aumentó en los catalizadores. La cantidad de cobre en los catalizadores bimetálicos es un factor que afecta la selectividad.
- Se observó un cambio en la pseudo constante hacia una mayor hidrogenación al agregar cobre al catalizador de Ru3/TZ en la HDS de DBT. Sin embargo, tanto en el catalizador Ru3/TZ como en el catalizador Ru3Cu15/TZ se tiene preferencia por la ruta de desulfuración directa.
- Tanto el soporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ como el cobre favorecen principalmente la hidrogenación en la HDO de fenol durante el coprocesamiento. El catalizador monometálico de Ru soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ presentó una pseudoconstante de velocidad 4 veces mayor hacia hidrogenación, en comparación con la obtenida en el catalizador soportado en TiO_2 . Por otra parte, al agregar cobre al 15% al catalizador de Ru3/TZ se promovió la ruta de hidrogenación 1.5 veces.

- Tanto la ruta de hidrogenólisis (k_1) como la ruta de hidrogenación (k_2) se ven inhibidas en la HDO de fenol sobre los catalizadores probados, aunque en la hidrogenólisis este efecto fue mayor.
- La presencia de cobre en el catalizador bimetálico redujo alrededor de 5 veces la inhibición en la ruta de hidrogenólisis con respecto al catalizador monometálico de Ru.
- Al aumentar la concentración de azufre el coeficiente de envenenamiento se incrementa para la hidrogenólisis (k_1) y para la hidrogenación (k_2). Sin embargo, la inhibición es más significativa la hidrogenólisis, por lo que se ve más afectada a mayor concentración de azufre.

6.9 Caracterización de los Catalizadores

6.9.1 Efecto en la reducción

La formación de partículas de metal activas sobre el soporte es una etapa muy importante que se lleva a cabo por la reducción del catalizador en presencia de hidrógeno. Debido a esto, se efectuó la reducción a temperatura programada (TPR) tanto de los catalizadores como del soporte para analizar y determinar las temperaturas de reducción de las especies de los precursores.

En la Figura 47 se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de cobre, así como en la Figura 48 se muestran los perfiles de TPR obtenidos por los catalizadores bimetálicos de RuCu/TiO₂-ZrO₂. En todos los casos la reducción se completó a temperaturas menores de 400°C. El soporte de TiO₂-ZrO₂ presenta una baja señal de reducción entre 450°C y 700°C que corresponde a la reducción del compuesto ZrTiO₄ presente el soporte de dióxido de titanio y zirconio. [84]

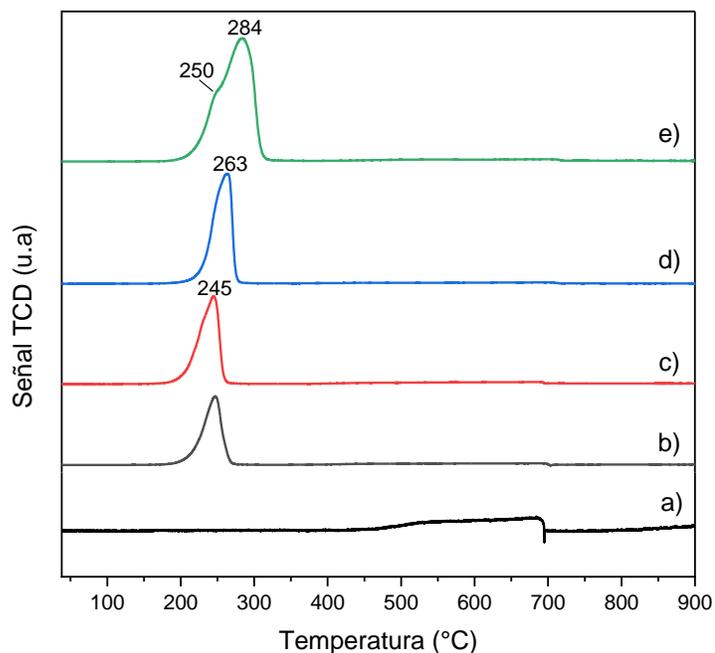


Figura 47. Perfiles de reducción de TPR para a) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, b) Cu_5/TZ , c) Cu_8/TZ , d) Cu_{10}/TZ y e) Cu_{15}/TZ .

Por otra parte, los perfiles de TPR catalizadores monometálicos de Cu_5 , Cu_8 y Cu_{10} mostraron un solo pico entre 245 y 263°C, el cual se desplazó a mayor temperatura con el incremento de la carga de cobre. Este pico se asocia a la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ y la presencia de un solo pico bien definido se atribuye a la homogeneidad en el tipo de especies CuO bien dispersas en el soporte que presentan una mayor interacción con el soporte a medida que la carga de Cu aumenta. [85] Por el contrario, el perfil de TPR para el catalizador Cu_{15}/TZ muestra un pico con un máximo en 284°C y un hombro en 250°C. Ambos picos indican la reducción $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ pero el pico de baja temperatura se asocia a especies CuO altamente dispersas en la superficie con un entorno octaédrico de iones Cu^{2+} y el pico de alta temperatura se atribuye a especies grandes tridimensionales de CuO que pudieran interactuar fuertemente con el soporte. [86] [87]

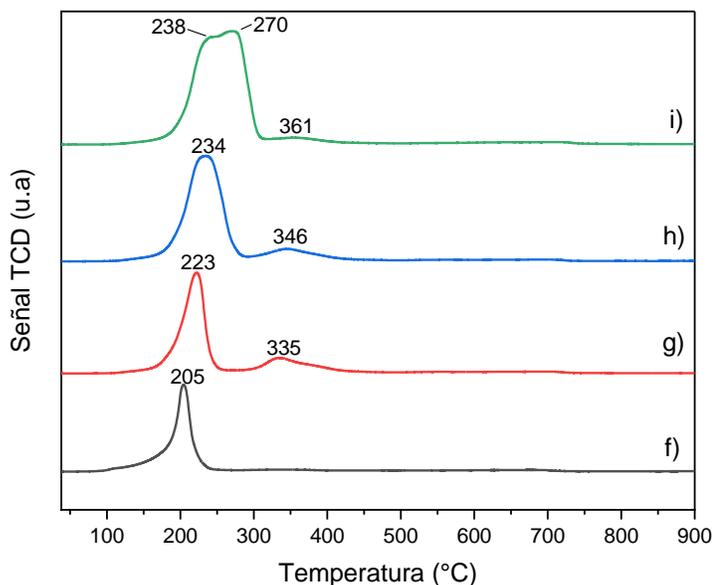


Figura 48. Perfiles de reducción de TPR para f) Ru₃/TZ, g) Ru₃Cu₈/TZ, h) Ru₃Cu₁₀/TZ y i) Ru₃Cu₁₅/TZ.

En cuanto al catalizador monometálico de Ru, su perfil de TPR en la Figura 48 presenta un pico bien definido en 205°C que se relaciona con la reducción de Ru³⁺ → Ru⁰. [88] En cambio, los perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos exhiben dos picos de reducción. El primer pico es el de mayor intensidad y en comparación con el perfil Ru₃/TZ cambia a temperaturas más altas a medida que aumenta el contenido de cobre. Sin embargo, en todos los casos este pico se presenta a una temperatura menor que su catalizador homólogo monometálico de cobre. En el caso del catalizador Ru₃Cu₈/TZ el pico de baja temperatura y de mayor intensidad se presenta a 223°C y el pico débil de alta temperatura se muestra a 335°C. Al aumentar la cantidad de cobre a 10% en los catalizadores de Ru₃Cu₁₀/TZ los dos picos se desplazaron alrededor de 10°C hacia una mayor temperatura.

Estos perfiles de reducción indican claramente una interacción entre los precursores metálicos en el soporte, ya que los picos mostrados no son característicos ni de Ru puro ni de Cu puro. Estos resultados sugieren que el cobre dificulta la reducción de las especies Ru³⁺ y, por el contrario, el rutenio parece ayudar a la reducción del cobre. El pico de alta intensidad puede señalar la formación de cúmulos bimetálicos, mientras que el pico de menor intensidad, pero de mayor temperatura se puede atribuir a especies monometálicas de Cu. [89] [90] [91]

Al aumentar el cobre a 15%, el pico de mayor intensidad parece dividirse en dos al presentar un pico principal con un máximo en 270°C y un hombro a 238°C. La presencia de este último puede deberse a la formación de partículas de Ru puras. [90]

En la Tabla 19 se presenta un análisis cuantitativo del consumo de H₂ considerando el área bajo la curva de los perfiles de reducción de cada uno de los catalizadores.

Tabla 19. Consumo de hidrógeno obtenidas a partir de los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Cu/TZ, Ru/TZ y los bimetálicos RuCu/TZ.

Catalizador	Consumo de Hidrógeno ($\mu\text{mol/gcat}$)	
	T < 300°C	T > 300°C
Cu5/TZ	14.35	NA
Cu8/TZ	15.59	NA
Cu10/TZ	25.10	NA
Cu15/TZ	46.16	NA
Ru3/TZ	23.84	NA
Ru3Cu8/TZ	29.51	8.22
Ru3Cu10/TZ	46.21	6.05
Ru3Cu15/TZ	69.70	2.74

Este análisis muestra que el pico principal observado en los catalizadores bimetálicos no puede atribuirse solo a la reducción de Ru solo. De hecho, si el pico se asignara a la reducción de la sal de rutenio, el consumo de hidrógeno sería 1.25 veces mayor para el catalizador Ru3Cu8/TZ, 2 veces mayor para el catalizador Ru3Cu10/TZ y 3 veces mayor para el catalizador de Ru3Cu15/TZ. Por lo tanto, estos valores están muy por encima del valor obtenido para la muestra monometálica Ru3/TZ y la diferencia aumenta con el incremento de cobre en los catalizadores. Esto confirma que para los catalizadores bimetálicos la sal de cobre se reduce junto con la sal de rutenio. La alta actividad de los catalizadores bimetálicos puede deberse a esta interacción que forma estructuras bimetálicas con propiedades electrónicas modificadas. [44]

Por otro lado, el pico más débil que se muestra en los perfiles de los catalizadores bimetalicos presenta un consumo de H_2 menor en comparación al consumo alcanzado con los catalizadores monometálicos de cobre. Esta diferencia fue más notoria al incrementar el porcentaje de cobre en los catalizadores. El catalizador Ru_3Cu_8/TZ tuvo un consumo de H_2 47% menor que su homólogo monometálico, así como el catalizador Ru_3Cu_{10}/TZ y el catalizador Ru_3Cu_{15}/TZ tuvieron una disminución en el consumo de H_2 de 76% y 94% respectivamente en comparación con los catalizadores Cu_{10}/TZ y Cu_{15}/TZ . Es probable que este pico de reducción a mayor temperatura se relacione con el cobre aislado que no interactuó con el Ru debido a la baja concentración de este último y al incrementar la concentración de cobre se logró una mayor interacción entre ellos. [90]

6.9.2 Efecto de la acidez

Se caracterizaron los catalizadores por desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD) para tratar de relacionar la función de los sitios ácidos en las reacciones de HDO y coprocesamiento. La Figura 49 muestra los perfiles de TPD de NH_3 para los catalizadores monometálicos de cobre: Cu8/TZ, Cu10/TZ y Cu15/TZ. El orden en cuanto a la acidez total es el siguiente: Cu8/TZ>Cu10/TZ>Cu15/TZ.

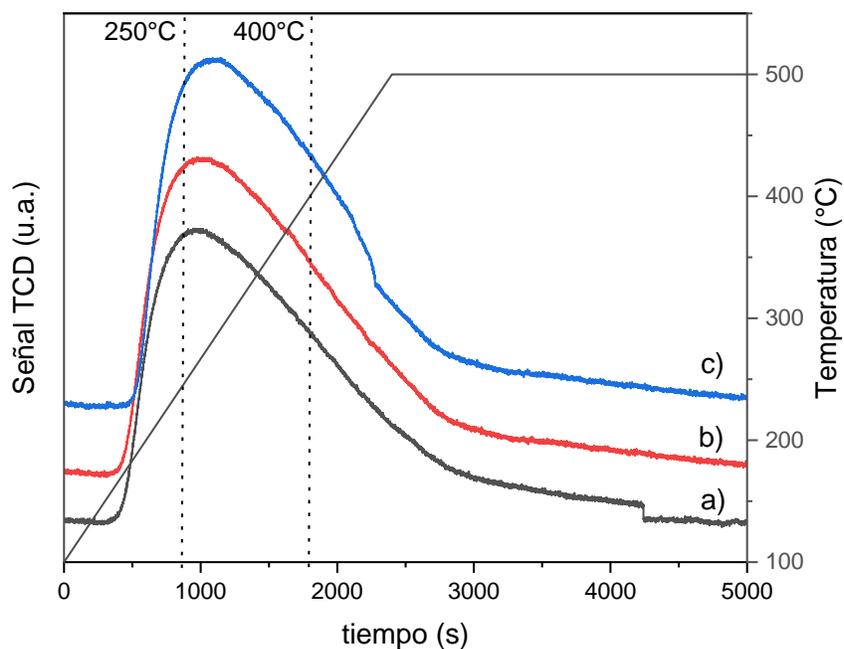


Figura 49. Perfiles de TPD de NH_3 para los catalizadores a) Cu8/TZ b) Cu10/TZ c) Cu15/TZ.

En la Tabla 20 se presenta la concentración de sitios ácidos en función de su fuerza para los catalizadores monometálicos de cobre. La fuerza de los sitios ácidos se clasificó de acuerdo con la temperatura de desorción del NH_3 de la siguiente manera: débiles 100°C-250°C; media 250°C-400°C y fuerte, por arriba de 450°C. [92]

En todos los catalizadores se muestra una mayor proporción de sitios de acidez media, seguido de los sitios de acidez fuerte y con una menor concentración de sitios ácidos débiles. En el caso de los catalizadores monometálicos de cobre se observa que a mayor concentración de cobre en el catalizador menor es su acidez. Este efecto es más importante en los sitios ácidos débiles y fuertes. Al incrementar de 8% a 10% la cantidad de cobre, los sitios de acidez débil decrecieron 15% mientras que los sitios fuertes disminuyeron 4%. En el caso de los catalizadores al 15% de cobre, los sitios ácidos de naturaleza débil se redujeron en un 26% y la concentración de sitios de acidez fuerte cayó en un 5% respecto a los catalizadores de cobre al 10%. Por el contrario, los sitios de acidez

6. Resultados y Discusión

intermedia se mantuvieron relativamente iguales en los tres catalizadores monometálicos de cobre. Estos resultados sugieren una preferencia del cobre para dispersarse principalmente en los sitios ácidos débiles y fuertes.

Tabla 20. Concentración de sitios ácidos para los catalizadores Cu8/TZ, Cu10/TZ y Cu15/TZ.

Catalizador	$\mu\text{Mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ Débil	$\mu\text{Mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ Media	$\mu\text{Mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ Fuerte	$\mu\text{Mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ Total
Cu8/TZ	80.44	187.29	137.51	405.23
Cu10/TZ	68.21	188.09	132.19	388.49
Cu15/TZ	50.73	188.04	124.99	363.76

Por otro lado, la Figura 50 muestra los perfiles de TPD de NH_3 para los catalizadores bimetalicos de RuCu: Ru3/TZ, Ru3Cu8/TZ, Ru3Cu10/TZ y Ru3Cu15/TZ. Se encontró el siguiente orden cualitativo de acidez: Ru3Cu15/TZ > Ru3Cu10/TZ > Ru3Cu8/TZ > Ru3/TZ.

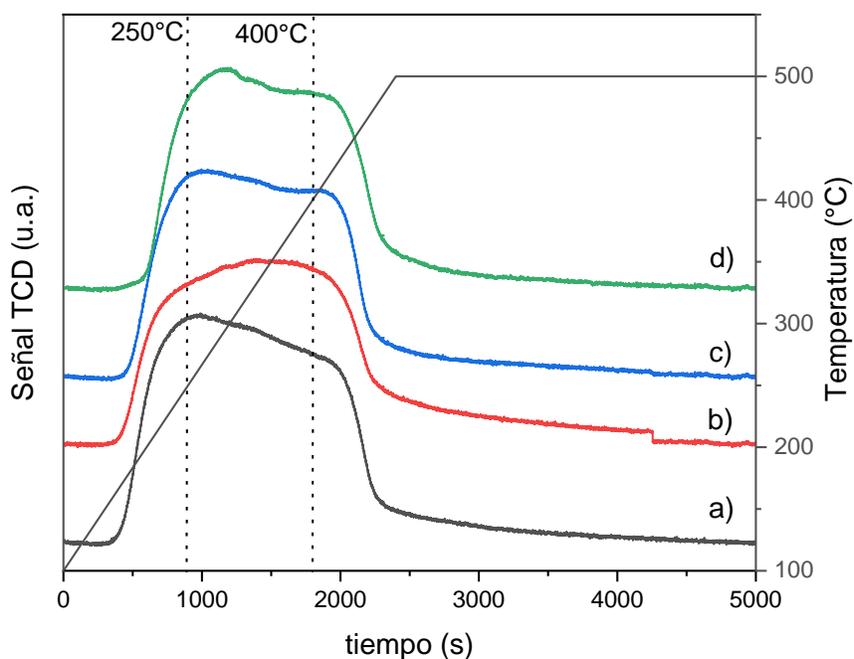


Figura 50. Perfiles de TPD de NH_3 para los catalizadores a) Ru3/TZ b) Ru3Cu8/TZ c) Ru3Cu10/TZ d) Ru3Cu15/TZ.

Asimismo, en la

Tabla 21 se presenta la concentración de sitios ácidos en función de su fuerza para el catalizador monometálico Ru3/TZ y para los catalizadores monometálicos de RuCu/TZ. Se observa que el adicionar cobre al catalizador de Ru indujo nuevos sitios ácidos de fuerza media y fuerte,

6. Resultados y Discusión

aumentando así la acidez total de los catalizadores bimetalicos en comparación a los monometalicos. En el catalizador de Ru₃Cu₈/TZ los sitios de acidez fuerte aumentaron 40% con respecto al catalizador monometalico de Ru. Si bien en los catalizadores de Ru₃Cu₁₀/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ la concentración de sitios ácidos fuertes es alrededor de 20% mayor que en el catalizador de Ru₃/TZ. Al aumentar la concentración de cobre a 10% y 15% en los catalizadores, esta de acidez fuerte disminuyó 1.2 veces en comparación al catalizador bimetalico de Ru₃Cu₈/TZ. El aumento de la acidez total en los catalizadores bimetalicos se puede atribuir a la interacción sinérgica del rutenio, el cobre y el soporte de TiO₂-ZrO₂. [93]

También se observa que, al aumentar la carga de cobre, hay pérdida de sitios ácidos débiles y como ya se mencionó además existe un aumento en los sitios ácidos moderados y fuertes. Esto puede indicar una relación entre la cantidad de sitios ácidos moderados a fuertes y una alta capacidad de hidrogenación de fenol a ciclohexanol. La concentración de sitios ácidos en los catalizadores con rutenio tiene la siguiente secuencia: Ru₃Cu₁₅/TZ>Ru₃Cu₁₀/TZ>Ru₃Cu₈/TZ>Ru₃/TZ que está en acuerdo con la secuencia encontrada en su desempeño catalítico.

Tabla 21. Concentración de sitios ácidos para los catalizadores Ru₃/TZ, Ru₃Cu₈/TZ, Ru₃Cu₁₀/TZ, Ru₃Cu₁₅/TZ.

Catalizador	μMol NH ₃ /g _{cat} Débil	μMol NH ₃ /g _{cat} Media	μMol NH ₃ /g _{cat} Fuerte	μMol NH ₃ /g _{cat} Total
Ru ₃ /TZ	89.88	217.66	104.71	412.25
Ru ₃ Cu ₈ /TZ	70.64	204.05	147.77	422.45
Ru ₃ Cu ₁₀ /TZ	80.42	234.67	123.10	438.20
Ru ₃ Cu ₁₅ /TZ	56.63	259.38	134.97	450.98

Para la HDO de fenol se encontró una relación entre la actividad y la concentración de sitios ácidos como se muestra en la Figura 51.

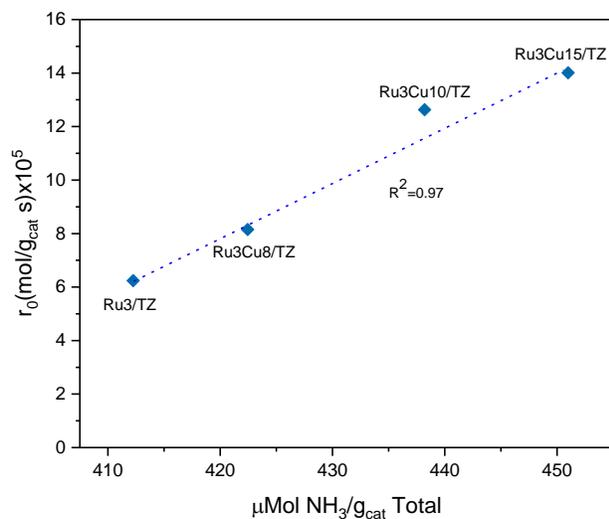


Figura 51. Velocidad inicial de fenol vs acidez total en la HDO de fenol.

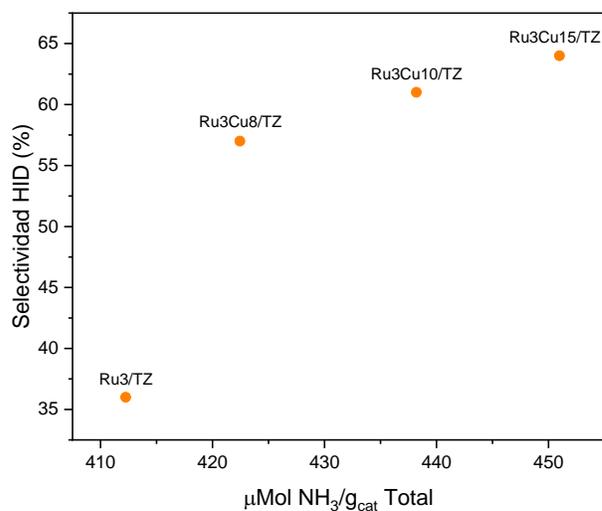


Figura 52. Selectividad de hidrogenación vs acidez total en la HDO de fenol.

A mayor concentración de sitios ácidos, especialmente de índole medio y fuerte, se mostró una mayor velocidad de reacción inicial. De igual manera, en la Figura 52 se relaciona la selectividad en función de la densidad de sitios ácidos. Se observa que la selectividad también se ve afectada en función de la cantidad de sitios ácidos en los catalizadores. Los catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos presentaron una mayor selectividad hacia la hidrogenación de fenol.

7 Conclusiones

En este trabajo se evaluaron catalizadores monometálicos de rutenio y cobre, así como catalizadores bimetalicos de RuCu soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a diferentes cargas de cobre en la HDO de fenol, la HDS de DBT y el coprocesamiento de ambos. Las conclusiones a las que se llegó son las siguientes:

Se encontró que el catalizador de Cu por sí sólo tiene muy baja actividad en la HDO de fenol. Sin embargo, existe un efecto promotor del Cu sobre el Ru en los catalizadores bimetalicos, obteniendo conjuntos bimetalicos que promueven la actividad catalítica tanto en la HDO de fenol como en la HDS de DBT y el coprocesamiento. En la HDO de fenol el cobre promovió la actividad en un factor de 2.25 en el catalizador $\text{Ru}_3\text{Cu}_5/\text{TZ}$, mientras que en la HDS se promovió el doble de actividad en el mismo catalizador en comparación con el catalizador monometálico de Ru_3/TZ . En cuanto al coprocesamiento, la velocidad de reacción inicial también aumentó 4 veces en la HDO y 2.6 veces en la HDS comparados a la actividad registrada por el catalizador monometálico de Ru_3/TZ .

La acidez de los catalizadores bimetalicos fue mayor a la de los monometálicos y se incrementó con la carga de cobre. La alta acidez de los catalizadores bimetalicos RuCu se relacionó con la creación de nuevos sitios especialmente de hidrogenación explicando el cambio de selectividad a mayor hidrogenación y menor hidrogenólisis. Además se relacionó la alta acidez con la mejora en la actividad catalítica en las reacciones de HDO y HDS. Por otro lado, esta acidez se asoció también como un factor relevante en la resistencia al azufre presentada por el catalizador $\text{Ru}_3\text{Cu}_{15}/\text{TZ}$ pues el factor de inhibición disminuyó en el coprocesamiento: 1.9 veces en la HDO y 0.7 veces en la HDS en comparación con Ru_3/TZ .

Con respecto al efecto del soporte, se obtuvo una mejora significativa en la velocidad de HDO de alrededor de 7 veces cuando el catalizador monometálico de Ru se soportó en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ comparándolo con el catalizador de Ru soportado en ZrO_2 y TiO_2 por separado. Además, en el coprocesamiento a 50 ppm S, la velocidad de reacción de HDO se aumentó 14 veces y 2 veces en la HDS con respecto al catalizador de Ru soportado en TiO_2 . Por otro lado, el catalizador soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ también fomentó la selectividad hacia ciclohexano favoreciendo la hidrogenación.

El catalizador bimetálico Ru₃Cu₁₅/TZ fue el que mostró mayor conversión y actividad en la HDO de fenol ($x_F=0.35$) y la HDS de DBT ($x_{DBT}=0.36$) por lo que se evaluó su tolerancia al azufre incrementando la concentración inicial de azufre a 100 ppm S y 200 ppm S. Se mostró un aumento en el factor de inhibición en función del aumento en la concentración de azufre. En la HDO este factor aumentó alrededor de 3 veces en cada incremento de la concentración de azufre. Sin embargo, en la HDS este factor no aumentó considerablemente.

Por otro lado, se propuso un modelo cinético tanto para la HDO de fenol como para la HDS de DBT, logrando un buen ajuste en la predicción del rendimiento de los productos en función de la conversión ya sea de fenol o de DBT. Además, por medio de estos modelos fue posible determinar las pseudoconstantes cinéticas involucradas en los pasos intermedios del mecanismo de reacción. Asimismo, en el caso de la HDO en coprocesamiento fue posible cuantificar el efecto del azufre sobre sus dos vías de reacción: hidrogenación y desoxigenación directa o hidrogenólisis. Se encontró que el coprocesamiento con el compuesto azufrado DBT inhibe principalmente la ruta de hidrogenólisis afectando el rendimiento de productos desoxigenados sobre todo a altas concentraciones de azufre.

Finalmente, los catalizadores bimetálicos de RuCu soportados en TiO₂-ZrO₂ se plantean como una alternativa a los catalizadores monometálicos de rutenio debido a su alta actividad y rendimiento. Además, estos mostraron una mejora en su desempeño en coprocesamiento con el compuesto azufrado por lo que los catalizadores bimetálicos pueden ser clave en la tiorresistencia de los catalizadores con base en metales nobles.

8 Trabajo a Futuro

En este trabajo se encontró que la acidez de los catalizadores tiene influencia en su desempeño catalítico y su resistencia en las reacciones en donde se involucren compuestos azufrados. Sin embargo, la caracterización del tipo de acidez (Brønsted o Lewis) por pruebas como adsorción de piridina podría arrojar información importante para profundizar sobre el funcionamiento de los catalizadores, especialmente en la selectividad.

Además, sería conveniente realizar pruebas como quimisorción de H₂ o XPS para determinar, la cantidad de sitios activos, la dispersión de los metales en el soporte e información sobre el entorno molecular que pueda relacionarse con su actividad catalítica.

Por otra parte, es necesario optimizar la carga tanto de cobre como de rutenio para lograr la máxima actividad y conversión reduciendo al máximo la cantidad del metal noble con el fin de economizar.

De igual manera, es importante evaluar otros metales no nobles por separado y de forma bimetalica con Ru para comparar con los resultados obtenidos en este trabajo. Se debe investigar nuevos materiales que ofrezcan una alta actividad catalítica, selectividad y que sean resistentes al azufre en el coprocesamiento.

Por último, este trabajo se pudiera complementar con el estudio de moléculas más complejas que el fenol y el DBT como anisol o 4,6 dimetil dibenzotiofeno. Esto podría permitir el diseño de catalizadores enfocados en su posible implementación industrial.

9 Referencias

- [1] Gobierno de México, «Norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos.» 2015. [En línea]. Disponible en: <https://www.gob.mx/cre/prensa/emite-la-cre-norma-de-emergencia-nom-em-005-cre-2015-especificaciones-de-calidad-de-los-petroliferos>. [Último acceso: 05 2020].
- [2] Gobierno de México, «Tipos de Petróleo Crudo en México,» 25 07 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.puertodosbocas.com.mx/ultimas-noticias/288-tipos-de-petroleo-crudo-en-mexico-2019>. [Último acceso: 05 2020].
- [3] Adarsh Kumar, Anushree, Jitendra Kumar y Thallada Bhaskar, «Utilization of liginin: A sustainable and eco-friendly approach,» *Journal of the Energy Institute*, vol. 93, pp. 235-271, 2019.
- [4] Vineet Singh Sikarwar , Ming Zhao, Paul S. Fennell, Nilay Shah y Edward J. Anthony, «Progress in biofuel production from gasification,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 61, pp. 189-248, 2017.
- [5] Melero Juan Antonio, Iglesias José y García Alicia, «Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges,» *Energy & Environmental Science*, pp. 7393-7420, 2012.
- [6] G. Kabir y B. H. Hameed, «Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to highgrade bio-oil and bio-chemicals,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 945-967, 2017.
- [7] J. I. Montoya Arbelaéz, Pirólisis rápida de biomasa, Medellín: ecopetrol, 2014.
- [8] Vaibhav Dhyani y Thallada Bhaskar, «Pyrolysis of Biomass,» de *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous biofuels*, Elsevier, 2019, pp. 217-244.
- [9] Thallada Bhaskar, Balagurumurthy Bhavya, Rawel Singh , Desavath Viswanath Naik , Ajay Kumar y Hari Bhagwan Goyal , «Thermochemical Conversion of Biomass to

- Biofuels,» de *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*, Elsevier, 2011, pp. 51-77.
- [10] Hongzhang Chen, *Lignocellulose Biorefinery Engineering, Principles and Applications*, Elsevier, 2015.
- [11] Long T. Duong, Phuet Prasertcharoensuk y Anh N. Phan, «Biofuel Production from Lignocellulosic Feedstock via Thermochemical Routes,» de *Liquid Biofuel Production*, Scrivener Publishing LLC, 2019, pp. 89-166.
- [12] M. Bertero y U. Sedran, «Chapter 13 - Coprocessing of Bio-oil in Fluid Catalytic Cracking,» de *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Elsevier, 2015.
- [13] A. H. Zacher, M. V. Olarte, D. M. Santosa, D. C. Elliott y S. B. Jones, «A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research,» *Green Chemistry*, vol. 16, nº 2, pp. 491-515, 2014.
- [14] W. Jin, L. Pastor-Pérez, D. Shen, A. Sepúlveda-Escribano, S. Gu y T. Ramirez Reina, «Catalytic Upgrading of Biomass Model Compounds: Novel Approaches and Lessons Learnt from Traditional Hydrodeoxygenation – a Review,» *ChemCatChem*, nº 11, pp. 924-960, 2019.
- [15] F. Frusteri, D. Aranda y G. Bonura, *Sustainable Catalysis for Biorefineries*, Royal Society of Chemistry, 2018.
- [16] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma y R. Dong, «An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds,» *Catalysts*, vol. 7, pp. 169-191, 2017.
- [17] D. C. Elliott, «Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils,» *Energy & Fuels*, vol. 21, nº 3, p. 1792–1815, 2007.
- [18] H. Wang, J. Male y Y. Wang, «Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds,» *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1047-1070, 2013.
- [19] V. N. Bui, L. Dorothee, P. Afanasiev y C. Geantet, «Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity,» *Applied Catalysis B:Environmental*, vol. 101, pp. 239-245, 2011.

- [20] I. Ghampson, C. Sepulveda, A. Dongil, G. Pecchi, R. Garcia, J. Fierro y N. Escalona, «Phenol hydrodeoxygenation: effect of support and Re promoter on the reactivity of Co catalysts,» *Catalysis Science & Technology*, nº 6, pp. 7289-7306, 2016.
- [21] P. M. de Souza, R. C. Rabelo-Neto, L. E. P. Borges, G. Jacobs, B. H. Davis, T. Sooknoi, D. E. Resasco y F. B. Noronha, «Role of Keto Intermediates in the Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports,» *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 1318-1329, 2015.
- [22] S. Boulloussa-Firas, R. Lodeng, H. Bergem, M. Stöcher, L. Hanneyold y E. A. Blekkan , «Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts,» *Catalysis Today* , vol. 223, pp. 44-53, 2014.
- [23] R. C. Nelson, B. Baek, P. Ruiz, B. Goundie, A. Brooks , M. C. Wheeler, B. G. Frederick, L. C. Grabow y R. Narehood Austin, «Experimental and Theoretical Insights into the Hydrogen-Efficient Direct Hydrodeoxygenation Mechanism of Phenol over Ru/TiO₂,» *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 6509-6523, 2015.
- [24] T. Qiaohua, G. Wang, A. Long, A. Dinse, C. Buda, J. Shabaker y D. E. Resasco, «Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole,» *Journal of Catalysis*, vol. 347, pp. 102-115, 2017.
- [25] C. Song, «An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel,» *Catalysis today*, vol. 86, nº 1-4, pp. 211-263, 2003.
- [26] M. Houalla , N. Nag, A. Sapre, D. Broderick y B. Gates, «Hydrodesulfuration of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃: The reaction network,» *AIChE Journal*, vol. 24, nº 6, pp. 1015-1021, 1978.
- [27] M. W. Nolte y B. H. Shanks, «A Perspective on Catalytic Strategies for Deoxygenation in Biomass Pyrolysis,» *Energy Technology*, vol. 4, nº 1, pp. 7-18, 2016.
- [28] J. Holladay, J. White, J. Bozell y D. Johnson, Top Value-Added Chemicals from Biomass, vol. Volumen II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, U.S. Department of Energy, 2007.

- [29] M. S. Talmadge, R. M. Baldwin, M. J. Bidy, R. L. McCormick, G. T. Beckham, G. A. Ferguson, S. Czernik, K. A. Magrini-Bair, T. D. foust, P. D. Metelski , C. Hetrick y M. R. Nimlos , «A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil,» *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 407-453, 2014.
- [30] M. Kummar Poddar , A. Rai, M. Ram Maurya y A. Kumar Sinha, «Co-processing of bio-oil from de-oiled *Jatropha curcas* seed cake with refinery gas–oil over sulfided CoMoP/Al₂O₃ catalyst,» *RSC Advances*, vol. 6, nº 114, pp. 113720-113726, 2016.
- [31] M. Gholizadeh, R. Gunawan, X. Hu, S. Kadarwati, R. Westerhof, W. Chaiwat, M. M. Hasan y C.-Z. Li, «Importance of hydrogen and bio-oil inlet temperature during the hydrotreatment of bio-oil,» *Fuel Processing Technology* , vol. 150, pp. 132-140, 2016.
- [32] P. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. Jensen, K. Knudsen y A. Jensen , «A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, pp. 1-19, 2011.
- [33] E. Laurent y B. Delmon, «Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 109, pp. 97-115, 1994.
- [34] J. A. Tavizón Pozos, Efecto de la Titania en la evaluación de catalizadores de CoMo/Al₂O₃-TiO₂ para la Hidrodesoxigenación de fenol, Tesis Doctoral Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, 2017.
- [35] Z. He y X. Wang, «Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading,» *Catalysis for sustainable energy*, vol. 1, pp. 28-52, 2013.
- [36] J. Wildschut, F. H. Mahfud, R. H. Venderbosch y H. J. Heeres, «Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts,» *Industrial & Engineering Chemistry Research* , vol. 48, nº 23, pp. 10324-10334, 2009.
- [37] A. M. Robinson, J. E. Hensley y J. W. Medlin, «Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review,» *ACS Catalysis*, vol. 6, pp. 5026-5043, 2016.

- [38] A. Gutierrez, R. Kaila, M. Honkela, R. Slioor y A. Krause, «Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 147, pp. 239-246, 2009.
- [39] A. Ardiyanti, A. Gutierrez, M. Honkela, A. Krause y H. Heeres, «Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, pp. 56-66, 2011.
- [40] O. M. Daniel, A. DeLaRiva, E. L. Kunkes, A. K. Datye, J. A. Dumesic y R. J. Davis, «X-ray Absorption Spectroscopy of Bimetallic Pt–Re Catalysts for Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols,» *ChemCatChem*, vol. 2, nº 9, pp. 1107-1114, 2010.
- [41] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang y R. Ruan, «A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis,» *Bioresource Technology*, vol. 124, pp. 470-477, 2012.
- [42] J. B. Salazar, D. D. Falcone, H. N. Pham, A. K. Datye, F. B. Passos y R. J. Davis, «Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru–Cu nanoparticles supported on TiO₂,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 482, pp. 137-144, 2014.
- [43] M. Ishikawa, M. Tamura, Y. Nakagawa y K. Tomishige, «Demethoxylation of guaiacol and methoxybenzenes over carbon-supported Ru–Mn catalyst,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 182, pp. 193-203, 2016.
- [44] H. Wang, H. Ruan, M. Feng, Y. Qin, H. Job, L. Luo, C. Wang, M. H. Engelhard, E. Kuhn, X. Chen, M. P. Tucker y B. Yang, «One-Pot Process for Hydrodeoxygenation of Lignin to Alkanes Using Ru-based Bimetallic and Bifunctional Catalysts Supported on Zeolite Y,» *ChemSusChem*, vol. 10, pp. 1846-1857, 2017.
- [45] A. Tanimu y K. Alhooshani, «Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis,» *Energy & Fuels*, vol. 33, pp. 2810-2838, 2019.
- [46] A. Dominic R., «First-principles studies of H₂S adsorption and dissociation on metal surfaces,» *Surface Science*, vol. 602, pp. 2758-2768, 2008.
- [47] Y. Sun y R. Prins, «Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Noble Metals Supported on Mesoporous Zeolites,» *Heterogeneous Catalysis*, vol. 47, pp. 8478-8481, 2008.

- [48] T. Pecoraro y R. Chianelli, «Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides,» *Journal of Catalysis*, vol. 67, pp. 430-445, 1981.
- [49] Z. Vit, D. Gulkova, L. Kaluza y J. Kupcik, «Pd–Pt catalysts on mesoporous SiO₂–Al₂O₃ with superior activity for HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of metal loading and support composition,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 179, pp. 44-53, 2015.
- [50] A. Herzing, A. Carley, J. Edwards, G. Hutchings y C. Kiely, «Microstructural Development and Catalytic Performance of Au–Pd Nanoparticles on Al₂O₃ Supports: The Effect of Heat Treatment Temperature and Atmosphere,» *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 1492-1501, 2008.
- [51] Z. Suo, C. Ma, W. Liao, M. Jin y H. Lv, «Structure and activity of Au–Pd/SiO₂ bimetallic catalyst for thiophene hydrodesulfurization,» *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 1549-1553, 2011.
- [52] C. Sepulveda, N. Escalona, R. Garcia, D. Laurenti y M. Virinat, «Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS₂ supported catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 195, pp. 101-105, 2012.
- [53] S. Boonyasuwat y J. Tscheikuna, «Co-processing of palm fatty acid distillate and light gas oil in pilot-scale hydrodesulfurization unit over commercial CoMo/Al₂O₃,» *Fuel*, vol. 199, pp. 115-124, 2017.
- [54] B. Jiang, T. Zhu, H. Song y F. Li, «Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization over Fe promoted Ni₂P/SBA-15 catalyst,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 806, pp. 254-262, 2019.
- [55] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli y S. B. Abd Hamid, «Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis,» *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1-21, 2014.
- [56] D. C. Elliot, «Biofuel from fast pyrolysis and catalytic hydrodeoxygenation,» *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 59-65, 2015.
- [57] M. Gholizadeh, R. Gunawan, X. Hu, F. de Miguel Mercader, R. Westerhof, W. Chaitwat, M. M. Hasan, D. Mourant y C.-Z. Li, «Effects of temperature on the

- hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor,» *Fuel Processing Technology*, vol. 148, pp. 175-183, 2016.
- [58] Y. Tsutomu , « Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support,» *Catalysis Today*, vol. 20, pp. 199-218, 1994.
- [59] F. Lugo Del Angel , R. Silva Rodrigo, E. Espinosa Sosa y E. Pulido Barragan , «Modelo estructural propuesto para el catalizador ZrO₂-SO₄-BaO,» *Revista Energía Química y Física*, vol. 3, nº 7, pp. 46-53, 2016.
- [60] K. Arata y M. Hino, «Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action,» *Materials Chemistry and Physics* , vol. 26, pp. 213-237, 1990.
- [61] B. M. Reddy y A. Khan, «Recent Advances on TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports,» *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 47, nº 2, pp. 257-296, 2005.
- [62] S. Maity, M. Rana, S. Bej, J. Ancheyta-Juárez, G. Murali Dhar y T. Prasada Rao, «TiO₂-ZrO₂ mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst,» *Catalysis Letters*, vol. 72, nº 1-2, pp. 115-119, 2001.
- [63] J. Montoya, Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂, Tesis Doctoral Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 1996.
- [64] M. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, M. Virinat, J. De los Reyes, F. Murrieta y J. Garcia, «Highly active MoS₂ on wide-pore ZrO₂-TiO₂ mixed oxides,» *Catalysis Today*, vol. 98, pp. 131-139, 2004.
- [65] M. C. Barrera Dominguez, Síntesis y Caracterización de Soportes TiO₂-ZrO₂ para catalizadores de Hidrotratamiento, Tesis Doctoral Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2006.
- [66] J. C. García Martínez, Estudio Cinético y análisis de un micro-reactor de lecho escurrido para hidrodeulfuración, Ciudad de México: UAM Iztapalapa, 2013.
- [67] J. Escobar Aguilar, Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas hidrogenantes de sistemas a base de níquel soportados., Tesis doctoral-Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2001.

- [68] T. C. Ho y L. Qiao, «Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites,» *Journal of Catalysis*, vol. 269, nº 2, pp. 291-301, 2010.
- [69] L. Nie y D. E. Resasco, «Kinetics and mechanism of m-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO₂ catalyst,» *Journal of catalysis*, vol. 317, pp. 22-29, 2014.
- [70] J. I. Cervantes Arista, Estudio cinético en las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesoxigenación con mezclas sintéticas para el co-procesamiento de diesel, Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2018.
- [71] J. A. Tavizon Pozos, Evaluación Catalítica y caracterización de sistemas de NiW/Al₂O₃-TiO₂ para hidrodesulfuración profunda, Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2011.
- [72] K. Sing, «Reporting physisorption data for gas/solid systems,» *Pure and applied chemistry*, vol. 54, nº 11, pp. 2201-2218, 1982.
- [73] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol y K. S. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, pp. 9-10, 2015.
- [74] S. Hanafi, H. El-Syed, M. Elmelawy y E.-S. Sultan, «Characterization and Catalytic Activities of ZrO₂-TiO₂ Supported Hydrodesulfurization Catalysts,» *Petroleum Science and Technology*, vol. 27, nº 1, pp. 83-95, 2009.
- [75] J. Guzmán-López, H. Pérez-Pastenes, J. Trejo-Gaytán y T. Viveros-García, «Efecto del método de preparación en las propiedades de los óxidos mixto de Zr-Ti,» *Revista mexicana de ingeniería química*, vol. 1, pp. 29-36, 2002.
- [76] O. U. Valdés Martínez, Estudio de las funcionalidades catalíticas necesarias para la hidrogenólisis selectiva C-O, Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2020.
- [77] M. Lu, H. Du, B. Wei, J. Zhu, M. Li, Y. Shan, J. Shen y C. Song, «Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Ru Catalysts: Influence of TiO₂-ZrO₂ Composite

- Oxide Supports,» *Industrial & Engineering Chemistry Research* , vol. 56, pp. 12070-12079, 2017.
- [78] K. Lee, C. Song y M. J. Janik, «Density functional theory study of sulfur tolerance of CO adsorption and dissociation on Rh–Ni binary metals,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 389, p. 122–130, 2010.
- [79] Yoshimura, Y.; Toba, M.; Matsui, T.; Ichihashi, Y.; Bando, K.K.; Yasuda, H.; Ishihara, H.; Morita, Y.; Kameoka, T., «Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd–Pt catalysts used for hydrotreatment,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, pp. 152-171, 2007.
- [80] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, S. Chaturvedi y J. Hrbek, «Surface Chemistry of SO₂ on Sn and Sn/Pt(111) Alloys: Effects of Metal-Metal Bonding on Reactivity toward Sulfur,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, nº 43, pp. 11149-11157, 1998.
- [81] J. A. Rodriguez y J. Hrbek, «Interaction of Sulfur with Well-Defined Metal and Oxide Surfaces: Unraveling the Mysteries behind Catalyst Poisoning and Desulfurization,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 32, nº 9, p. 719–728, 1999.
- [82] N. S. Nasri, J. M. Jones, V. A. Dupont y A. Williams, «A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts,» *Energy & Fuels*, vol. 12, pp. 1130-1134, 1998.
- [83] J. Liu, L. L. Zhang, J. Zhang , T. Liu y X. Zhao, «Bimetallic ruthenium–copper nanoparticles embedded in mesoporous carbon as an effective hydrogenation catalyst,» *Nanoscale*, vol. 5, nº 22, pp. 11044-11050, 2013.
- [84] N. R. Komateedi, M. R. Benjaram , B. Abhishek, S. Yeong-Hui, J. Nanzhe y P. Sang-Eon, «Effect of ceria on the structure and catalytic activity of V₂O₅/TiO₂–ZrO₂ for oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene utilizing CO₂ as soft oxidant,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 91, pp. 649-656, 2009.
- [85] F. Morales-Anzures, P. Salinas-Hernández, C. Ornelas-Gutiérrez, F. Tzompantzi-Morales y R. Pérez-Hernández, «Synthesis by the sol-gel method and characterization of Pt-promoted CuO/ T TiO₂-ZrO₂ catalysts for decomposition of 2-propanol,» *Catalysis Today*, vol. 349, pp. 228-234, 2020.

- [86] V. C. Komandur, S. Guggilla Vidya, N. Dhachapally, S. Kottapalli Kalyana y S. Bojja, «Characterization and Reactivity of Copper Oxide Catalysts Supported on TiO₂-ZrO₂,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, nº 19, pp. 9437-9444, 2005.
- [87] M. Shimokawabe, H. Asakawa y N. Takezawa, «Characterization of Copper/Zirconia Catalysts Prepared by an Impregnation Method,» *Applied Catalysis*, vol. 59, pp. 45-58, 1990.
- [88] Valdés-Martínez, O.U.; Suárez-Toriello, V.A.; de los Reyes, J.A.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G., «Support effect and metals interactions for NiRu/Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenol,» *Catalysis Today*, vol. 296, pp. 219-227, 2017.
- [89] R. Liu, B. Tesche y H. Knözinger, «Characterization of RuCu/SiO₂ Catalysts by Infrared Spectroscopy of Adsorbed Carbon Monoxide,» *Journal of Catalysis*, vol. 129, pp. 402-413, 1991.
- [90] S. Galvagno, C. Crisafulli, R. Maggiore, A. Giannetto y J. Schwank, «TPR Investigation of bimetallic Ru-Cu samples supported on SiO₂, Al₂O₃ and MgO,» *Journal of Thermal analysis*, vol. 32, pp. 471-483, 1987.
- [91] J. Álvarez-Rodríguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos y A. Arcoya-Martín, «Surface and structural effects in the hydrogenation of citral over RuCu/KL catalysts,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 97, pp. 122-131, 2006.
- [92] D. García-Pérez, M. C. Alavarez-Galvan, J. M. Campos-Martin y J. L. Fierro, «Influence of the Reduction Temperature and the Nature of the Support on the Performance of Zirconia and Alumina-Supported Pt Catalysts for n-Dodecane Hydroisomerization,» *Catalysts*, vol. 11, nº 1, pp. 88-104, 2021.
- [93] S. Shanthi Priya, P. Bhanuchander, V. Pavan Kumar, S. K. Bhargava y K. V. Chary, «Activity and Selectivity of Platinum–Copper Bimetallic Catalysts Supported on Mordenite for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3- Propanediol,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 4461-4472, 2016.
- [94] E. D. WHITNE, «Kinetics and Mechanism of the Transition of Metastable Tetragonal to Monoclinic Zirconia,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 61, pp. 1991-2000, 1965.

- [95] K. S. L. C. T. & S. J. S. Mazdidasni, «Metastable transitions of zirconium oxide obtained from decomposition of alkoxides,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 49, nº 5, pp. 286-287, 1966.
- [96] V. Bui, D. Laurenti, P. Delichère y C. Geantet, «Hydrodeoxygenation of guaiacol PartII: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, pp. 246-255, 2011.
- [97] R. Rios Ecobedo, Efectos del precursor de rutenio y del tratamiento térmico previo a la reducción en catalizadores de Ru/TiO₂ evaluados en la hidroxidación de fenol, Tesis de maestría Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2018.
- [98] J. B. Salazar, D. D. Falcone, H. N. Pham, A. K. Datye, F. B. Passos y R. J. Davis , «Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru–Cu nanoparticles supported on TiO₂,» *Applied Catalysis A:General*, vol. 482, pp. 137-144, 2014.
- [99] J. A. Melero, J. Iglesias y A. García, «Biomass as renewable feedstock in standar refinery units. Feasibility, oportunities and challenges,» *Energy & Enviromental*, vol. 5, pp. 7393-7420, 2012.
- [100] J. Escobar, J. A. De los Reyes y T. Viveros Garcia , «Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol–gel oxides: Effect of synthesis parameters on the supported phase properties,» *Applied Catalysis A:General*, vol. 253, pp. 151-163, 2003.
- [101] S. Nuñez, J. Escobar, A. Vazquez, J. A. De los Reyes y M. Hernandez , «4, 6-Dimethyldibenzothiophene conversion over Al₂O₃–TiO₂-supported noble metal catalysts”. Materials Chemistry and Physics,» *Material Chemistry and Physics*, vol. 126, pp. 237-247, 2011.
- [102] Universitat Politècnica de València, «Manejo del fenol, derivados fenólicos y sus residuos,» 2012. [En línea]. Available: https://www.sprl.upv.es/IOP_SQ_33.htm. [Último acceso: 05 07 2020].

Apéndice A. Generalidades del TiO_2 y ZrO_2

La TiO_2 existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La forma anatasa y rutilo son las más comunes y el tamaño cristalino del rutilo es siempre mayor que la fase anatasa. En cambio, la brookita es una estructura ortorrómbica, que rara vez se utiliza y no es de interés para la mayoría de las aplicaciones. La fase de rutilo es la más estable térmicamente, mientras que brookita y anatasa cristalina experimentan una transición de fase por encima de 600°C y se convierten en la fase de rutilo. La fase anatasa contiene cadenas en zigzag de moléculas octaédricas unidas entre sí, en cambio el rutilo consta de cadenas lineales de estructura octaédrica con bordes opuestos compartidos. [55]

La zirconia (ZrO_2) se presenta en tres formas cristalinas diferentes: monoclinica, cúbica y tetragonal. La estructura monoclinica es la forma menos estable (hasta 1200°C), seguido por la tetragonal (hasta 1900°C) y la cúbica (por encima de 1900°C). Además, se conoce una forma tetragonal metaestable hasta 650°C . Se han propuesto dos interpretaciones para explicar este fenómeno. Esta forma tetragonal puede existir incluso a bajas temperaturas ya sea por un efecto de impureza y/o por un efecto del tamaño del cristalito. [58] [94] [95]

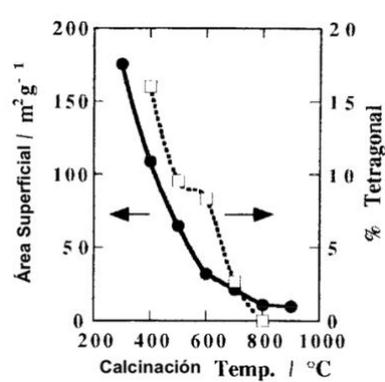


Figura 53. Cambios en el área específica y la forma cristalina de ZrO_2 por temperatura de calcinación.

Las formas de dióxido de zirconio más utilizadas en los catalizadores son la tetragonal metaestable, la monoclinica y la tetragonal. El área específica de la zirconia depende de la temperatura de calcinación, como se muestra en la Figura 53 y de los hidróxidos de partida. Cuando se calcina a 600°C se obtiene un área de 40 a 100 m²/g. Esta baja área específica es una desventaja que no favorece la actividad catalítica, pero se puede superar al añadir un segundo componente que permita obtener una mayor área específica. Sin embargo, este método puede modificar las propiedades superficiales propias de la ZrO₂. [58]

Apéndice B. Análisis Teórico de resultados experimentales

Los cromatogramas obtenidos sirven para calcular la cantidad de productos y reactivos en la reacción y a partir de ahí obtener la conversión de la reacción, dada por la ecuación B.1

$$X_A = \frac{\sum A_{\text{productos}}}{\sum (A_{\text{productos}} + A_A)} \quad \text{B.1}$$

Donde A_A corresponde al área bajo la curva del reactivo (DBT o fenol) y A_B es el área bajo la curva del producto B.

Así mismo, se calculó el rendimiento con la ecuación 2.

$$R_A = \frac{A_B}{\sum (A_{\text{productos}} + A_A)} * 100 \quad \text{B.2}$$

Donde R_A es el rendimiento de la reacción. De manera similar, se calculó la selectividad del producto i con la ecuación 3.

$$S_i = \frac{A_B}{\sum A_{\text{productos}}} * 100 \quad \text{B.3}$$

Apéndice C. Conversión en función del tiempo

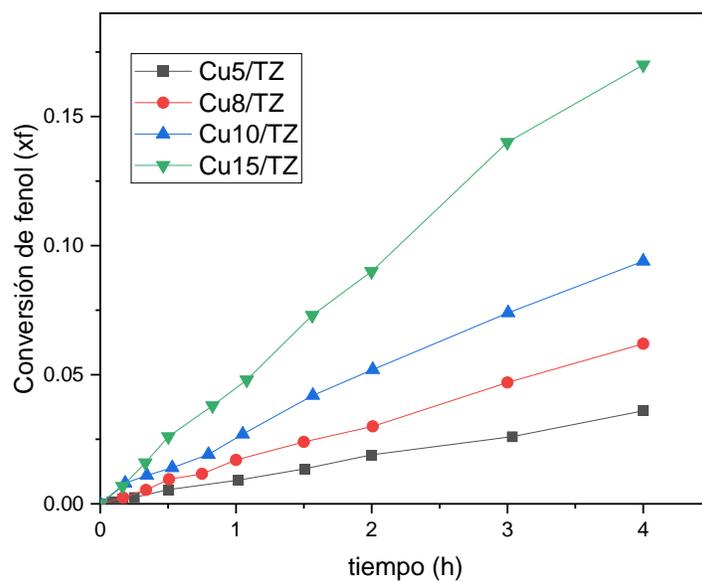


Figura 54. Conversión de fenol vs. tiempo para Cu5/TZ, Cu8/TZ, Cu10/TZ y Cu15/TZ en la HDO a 300°C y 800 psi de H₂.

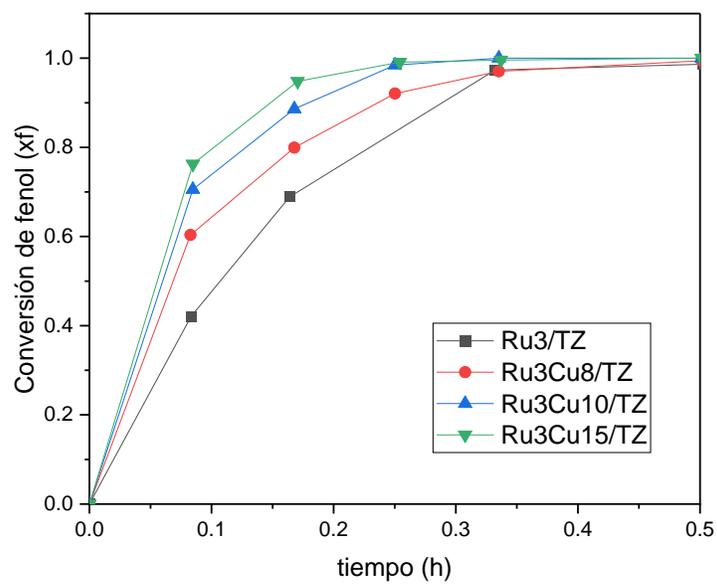


Figura 55. Conversión de fenol vs. tiempo para Ru3/TZ, Ru3Cu8/TZ, Ru3Cu10/TZ y Ru3Cu15/TZ en la HDO a 300°C y 800 psi de H₂.

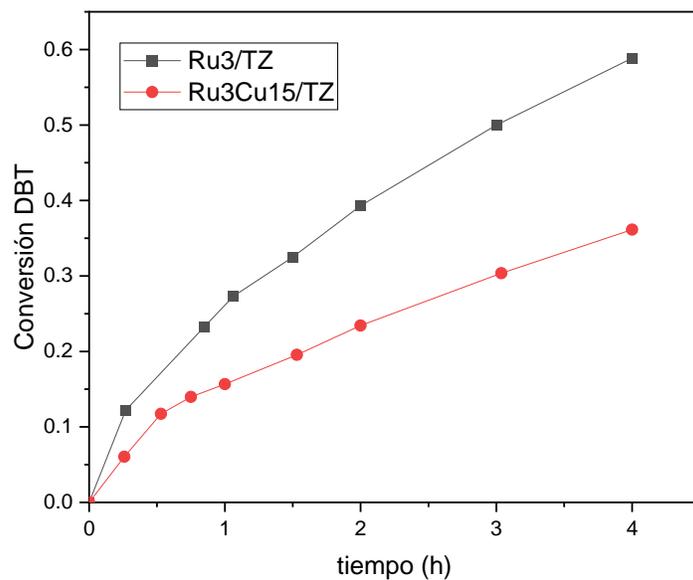


Figura 56. Conversión de DBT vs. tiempo para Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ en la HDS a 300°C y 800 psi de H₂.

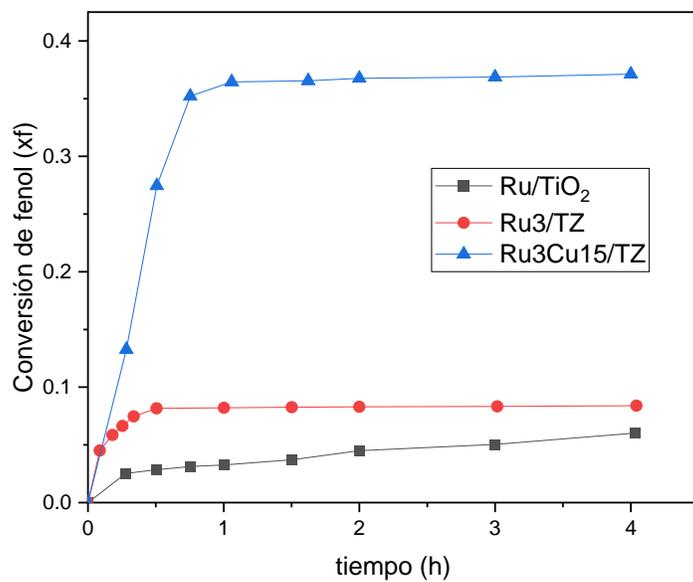


Figura 57. Conversión de fenol vs. tiempo para Ru/TiO₂, Ru3/TZ y Ru3Cu15/TZ en la HDO en coprocesamiento con DBT a 300°C y 800 psi de H₂.

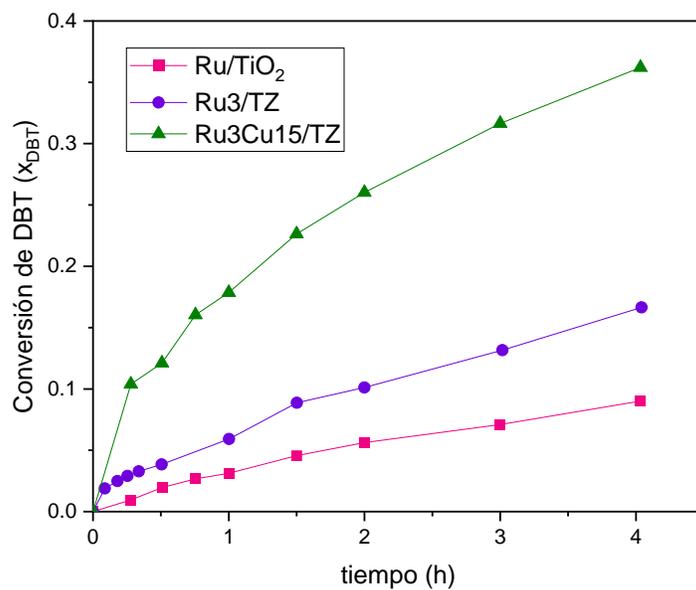


Figura 58. Conversión de DBT vs. tiempo para Ru/TiO₂, Ru₃/TZ y Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDS en coprocesamiento con fenol a 300°C y 800 psi de H₂.

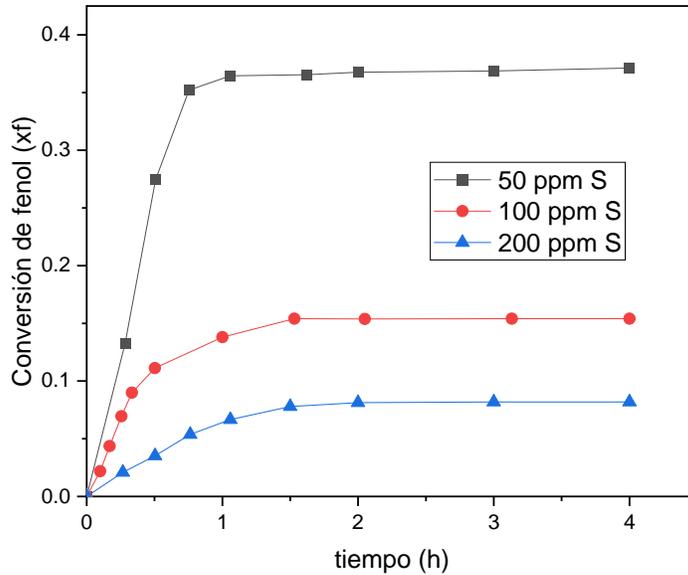


Figura 59. Conversión de fenol vs. tiempo para Ru₃Cu₁₅/TZ en la HDO en coprocesamiento con DBT con 50 ppmS, 100 ppmS y 200 ppmS a 300°C y 800 psi de H₂.

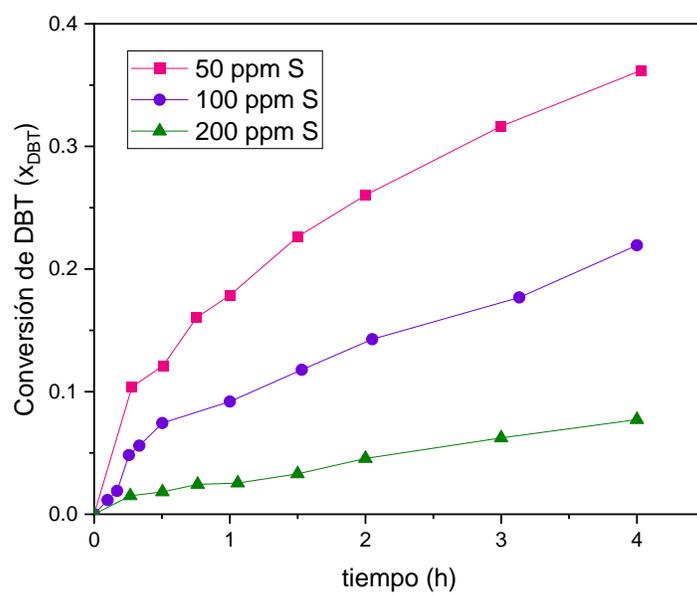


Figura 60. Conversión de DBT vs. tiempo para Ru3Cu15/TZ en la HDS en coprocesamiento con fenol con 50 ppmS, 100 ppmS y 200 ppmS a 300°C y 800 psi de H₂.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

Nº: 00/11

Matrícula: 2192802692

Síntesis, Caracterización y Evaluación de catalizadores bimetálicos de Ru-Cu/TiO₂-ZrO₂ en hidrodesoxigenación de fenol e hidrodesulfuración de DBT

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 13 del mes de mayo del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO
DRA. JULIA AGUILAR PUEGO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

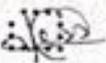
MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: JESSICA TORRES CERVANTES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

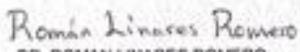



JESSICA TORRES CERVANTES
ALUMNA



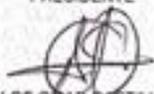
REVISO
MTRA. ROSALVA FERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE



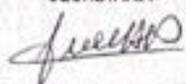
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAL



DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO

SECRETARIA



DRA. JULIA AGUILAR PUEGO