



Facultad de Ciencias

Dpto. de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía

TESIS DOCTORAL

Programa de doctorado

Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología

ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA LA MEJORA DE BIOCOMBUSTIBLES

Daniel Ballesteros Plata

Directores: Enrique Rodríguez Castellón
Antonia Infantes Molina


Málaga, 2019





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Daniel Ballesteros Plata

 <http://orcid.org/0000-0002-3737-1855>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía

"Óxidos de metales de transición como catalizadores bifuncionales para la mejora de biocombustibles"

TESIS DOCTORAL

Daniel Ballesteros Plata

MÁLAGA, 2019

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

**ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADORES BIFUNCIONALES
PARA LA MEJORA DE BIOCOMBUSTIBLES.**

MEMORIA presentada por el Ingeniero Químico Daniel Ballesteros Plata para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

Fdo.: Daniel Ballesteros Plata

Los Directores,

Fdo.:
Dr. Enrique Rodríguez Castellón
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Málaga

Fdo.:
Dra. Antonia Infantes Molina
Contratada Ramón y Cajal
Universidad de Málaga



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

D. ENRIQUE RODRÍGUEZ CASTELLÓN, Catedrático de Química Inorgánica perteneciente al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y D^a. ANTONIA INFANTES MOLINA, Contratada Ramón y Cajal, certifican:

Que la presente memoria realizada por D. Daniel Ballesteros Plata, titulada: "Óxidos de metales de transición como catalizadores bifuncionales para la mejora de biocombustibles", ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctor.

Málaga a 8 de Marzo de 2019

Fdo.:
Dr. Enrique Rodríguez Castellón
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Málaga

Fdo.:
Dra. Antonia Infantes Molina
Contratada Ramón y Cajal
Universidad de Málaga



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

D. ENRIQUE RODRÍGUEZ CASTELLÓN, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga.

Informa:

Que la presente memoria realizada por D. Daniel Ballesteros Plata, titulada: "Óxidos de metales de transición como catalizadores bifuncionales para la mejora de biocombustibles", ha sido realizada bajo mi dirección y la de la doctora D^a. Antonia Infantes Molina del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga. Este trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral del interesado, cuya presentación autorizo en Málaga a 8 de Marzo de 2019.

Fdo.:

Dr. Enrique Rodríguez Castellón



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Agradecimientos



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Son muchas las personas que de algún modo han ayudado en la elaboración de esta tesis. Por ello, quiero daros las gracias.

Al Profesor Enrique Rodríguez Castellón, director de esta tesis. Gracias por responder a un e-mail de un antiguo estudiante. Sin esa respuesta nada de esto hubiera sido posible. Le agradezco de corazón el haberme dado la oportunidad de unirme a su grupo de investigación y descubrir el maravilloso mundo de la catálisis. Gracias por la confianza depositada en mí desde el inicio, a pesar de mis circunstancias. Y quiero agradecerle también que incluyera a la Doctora Antonia Infantes Molina en la dirección de esta tesis. Toñi, has sido todo un descubrimiento. Trabajadora incansable, resolutiva y de la cual he aprendido tantas cosas durante estos cuatro años acerca del mundo de la investigación, que no habría dinero para pagarlo. Muchas gracias a los dos.

Quiero dar las gracias también a mis compañeros del laboratorio de catálisis. Me hubiera gustado pasar más tiempo con vosotros y, aunque no he podido, os considero mi familia.

Gracias Elena; empezamos este camino prácticamente al mismo tiempo. Me has enseñado multitud de cosas, directa e indirectamente, y dado buenos consejos. En la memoria quedará nuestro querido Microactivity. Eres buena en esto, y llegarás lejos. Te deseo lo mejor.

A Carmen, que no somos primos por los pelos, gracias por ser tal y como eres. Espero que tus dudas laborales se resuelvan pronto y obtengas lo que buscas.

A Juan, gracias por sacar un hueco para ayudarnos siempre que te lo hemos pedido. Eres incansable. Cuídate.

A Cristina, gracias por ser como eres, buena compañera y muy trabajadora, clara, directa y sin medias tintas. Me encantas como persona, aunque no lo creas.

A Inma, Raquel, Virginia e Isa, gracias por alegrarnos cada día y hacer que la rutina sea más llevadera.

A los Profesores Pilar Braos y José Jiménez por su disponibilidad y amabilidad, y sus aportaciones a los trabajos que avalan esta tesis.

A Ramón, por ayudarnos cuando te lo hemos pedido, por tu humildad y tu disposición.

A Pedro Maireles y el resto de profesores del Departamento, gracias por ser tan amables conmigo y acogerme desde el primer día como uno más.

A Mari, Mercedes y José Manuel por los ratos de charlas y vuestros mensajes de ánimo.

A María, Laura, Estefanía, Valle, Adolfo, Ana Arango y Ana Lucena, técnicos del SCAI, gracias por ser siempre tan amables, por vuestra pasión y por aclararme todas las dudas que me surgieron.

Al Profesor Miguel Autié, historia viva de la Revolución Cubana. Gracias por tantos y tantos capítulos de sus vivencias.

Al Profesor Juan Manuel Lázaro, gracias por tu humildad y amabilidad.

A mis padres, gracias por dedicarme vuestra vida y vuestra confianza, y porque sin vosotros nada de esto hubiera sido posible.

A Maribel y Marilén, por animarme a escribir aquel e-mail. Gracias por vuestro cariño, por apoyarme y aconsejarme.

A mi pareja, Lola, piedra angular de esta construcción. Gracias por estar a mi lado, entenderme, ayudarme, por decirme las cosas que hay que decir aunque no se quieran oír, y sobre todo por hacerme el regalo más especial de mi vida, nuestra hija Daniela.

Daniela, a ti te agradezco tu vida, y te dedicaré la mía. Os quiero.

Doy las gracias también, por tantísimos momentos de compañía y por su fidelidad, a mis bichos, Tara, Blu, Julieta y Flow.

A todos vosotros, y a otros muchos que, de una u otra manera se cruzaron conmigo en este camino, MILLONES DE GRACIAS.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Prefacio.

Estamos aún a tiempo de evitar peores consecuencias asociadas al cambio climático si se toman las medidas oportunas.

El cambio climático es un problema global que necesita una respuesta urgente por parte de todos los países. Si no se actúa de inmediato y sin concesiones, las consecuencias serán muy graves. Se prevé que de no actuar a tiempo, el cambio climático afectará a los elementos básicos de la vida de los habitantes del planeta, como son: acceso al agua potable, producción de alimentos, salud y medioambiente. Cientos de millones de personas podrían sufrir hambre, escasez de agua e inundaciones costeras mientras el mundo se calienta.

Si se tienen en cuenta los modelos económicos actuales, se estima que el coste de no actuar frente al cambio climático supondrá una pérdida del 5% del PIB global cada año. Por contra, si se actúa a tiempo reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero para evitar un mayor impacto sobre el medio ambiente, la pérdida del PIB global podría limitarse a un 1% anual. Por tanto, los beneficios de una acción fuerte y temprana superan con creces los costes económicos derivados de la inacción.

Las inversiones que se realicen en los próximos 10 años tendrán un profundo impacto en el medio ambiente de mediados de siglo y en adelante. Nuestras acciones, ahora y durante las próximas décadas, podrían generar riesgos de gran impacto en la actividad económica y social, en una escala similar a las asociadas a las grandes guerras y a la depresión económica de la primera mitad del siglo XX. Y será difícil o imposible revertir estos cambios.

Debido a que el cambio climático es un problema global, la respuesta a él debe ser internacional. Debe basarse en una visión compartida de objetivos a largo plazo y un acuerdo sobre marcos que aceleren la acción durante el próximo decenio y además debe basarse en enfoques que se refuercen mutuamente a nivel nacional, regional e internacional.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Resumen



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

En los últimos años, tanto el cambio climático como el aumento del precio de los recursos energéticos, procedentes en su mayoría de recursos fósiles, ha dado lugar a la necesidad de buscar formas de energía alternativas que sean respetuosas con el medio ambiente. En este sentido, la energía procedente de la biomasa se presenta como una energía limpia y accesible geográficamente a nivel mundial. Sin embargo, la utilización de la biomasa en los motores de combustión interna requiere una transformación química para obtener un bio-aceite, el cual posee un alto contenido en oxígeno, por lo que también es necesario refinarlo para que pueda ser usado en los motores de combustión. Para disminuir o eliminar este contenido en oxígeno se somete al bio-aceite a un proceso de hidrodesoxigenación catalítica, en el cual se hacen reaccionar los compuestos organo-oxigenados presentes en el bio-aceite con hidrógeno, en presencia de un catalizador, para obtener hidrocarburos no oxigenados y agua.

En esta tesis, el proceso de hidrodesoxigenación se ha realizado empleando una molécula modelo presente en el bio-aceite, como es el dibenzofurano. La elección de esta molécula se debe a la dificultad de eliminación de su átomo de oxígeno, debido a su baja reactividad y a factores estéricos. Por ello, si se consigue eliminar el oxígeno del dibenzofurano, es previsible que también se pueda eliminar de otras moléculas presentes en el bio-aceite más reactivas y con menor factor estérico.

En esta memoria, que se compone de nueve capítulos, se detallan los resultados más relevantes obtenidos a lo largo del estudio realizado.

El primer capítulo se dedica a hacer una breve descripción del problema energético que acontece a nivel mundial, el cual preocupa a la comunidad científica desde hace más de cien años. En este capítulo introductorio se dan a conocer las posibles alternativas energéticas frente a las fuentes de energía procedentes principalmente de los recursos fósiles. Se hace además especial hincapié en el uso de energía procedente de la biomasa, y en el proceso de refino al que se somete esta biomasa para poder ser utilizada en motores de combustión, mediante reacciones catalíticas de hidrodesoxigenación. Se repasan también los diferentes tipos de fases

activas y soportes empleados hasta la fecha por otros investigadores, en los procesos de hidrodeshidrogenación de biomasa pirolizada.

En el capítulo 2 se plantean los objetivos que se pretenden alcanzar con este estudio.

En el capítulo 3 se describen los procesos de síntesis de los soportes y los catalizadores utilizados a lo largo del estudio, así como un resumen de las diferentes técnicas de caracterización que han sido utilizadas para conocer las propiedades de las muestras y para establecer la relación entre la estructura de los catalizadores y su actividad catalítica.

La parte experimental da comienzo en el capítulo 4, donde se evalúan catalizadores de Pt, Pd y Mo soportados sobre un soporte comercial, como es la sílice, en la reacción de hidrodeshidrogenación de dibenzofurano. Se muestran en este capítulo los resultados más destacables en cuanto a la capacidad de hidrodeshidrogenación de esta familia de catalizadores así como un amplio estudio de caracterización de las muestras, que permite un mejor entendimiento del comportamiento catalítico.

En vista de los resultados obtenidos en el capítulo 4, en los capítulos 5 y 6 se sintetizaron nuevos catalizadores basados en las mismas fases activas pero soportados esta vez sobre una heteroestructura laminar pilareada de fosfato de zirconio. La elección de este soporte se debió a su moderada acidez y elevada área superficial. En ambos capítulos, 5 y 6, se muestran los resultados obtenidos por estas nuevas muestras en la reacción catalítica estudiada así como un estudio detallado de la estructura, morfología y propiedades ácidas de las muestras evaluadas.

El capítulo 7 se ha centrado en el estudio catalítico de las fases activas Pt y Mo, empleando una sílice mesoporosa, SBA-15, como soporte, e incorporando a ésta funciones ácidas mediante la adición de zirconio (ZrSBA-15). De igual forma que en los capítulos 4, 5 y 6, en éste se reflejan los resultados catalíticos y de caracterización de las muestras sintetizadas, intentando dar respuesta a la relación entre actividad catalítica y estructura de los catalizadores.

En el capítulo 8 se comparan todos los catalizadores sintetizados y evaluados en la reacción de hidrogenación de dibenzofurano para establecer cuál de ellos es el catalizador más eficiente, tanto en capacidad de conversión como en selectividad hacia productos sin oxígeno, teniendo en cuenta además, las diferentes condiciones de reacción empleadas en este estudio.

Para finalizar, el capítulo 9 se dedica a exponer las principales conclusiones que se extraen tras analizar todos los resultados obtenidos, así como los futuros trabajos a realizar.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Índice



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1. Introducción

1.1.	Breve reseña histórica	35
1.2.	Contaminantes atmosféricos	37
1.2.1.	Principales contaminantes atmosféricos	38
1.2.2.	Origen de los contaminantes	40
1.2.3.	Contaminantes emitidos por vehículos automóviles	41
1.3.	Consumo actual de energía procedente de fuentes renovables	42
1.4.	Biomasa	43
1.4.1.	Biomasa lignocelulósica	45
1.5.	Reacciones de hidrotratamiento. Hidrodesoxigenación (HDO)	49
1.5.1	Principales mecanismos de hidrodesoxigenación de dibenzofurano	52
1.6.	Catalizadores de HDO	53
1.6.1.	Catalizadores de sulfuros metálicos	54
1.6.2.	Catalizadores basados en metales nobles	57
1.6.3.	Otros catalizadores	60
1.6.4.	Catalizadores bimetálicos	64
1.7.	Soportes de catalizadores de HDO	66
1.8.	Resumen	69
	Referencias	71

2. Objetivos

2.1.	Objetivos	83
------	-----------	----

3. Material y métodos

3.1.	Materiales	88
3.1.1.	Reactivos y gases empleados	88

3.2. Síntesis de los soportes	90
3.2.1. Síntesis del fosfato de zirconio laminar pilareado (PPH)	90
3.2.2. Síntesis de SBA-15	93
3.2.3. Síntesis de SBA-15 dopada con zirconio (ZrSBA-15)	95
3.3. Síntesis de catalizadores	97
3.3.1. Síntesis de catalizadores soportados sobre SiO ₂ y PPH	97
3.3.2. Síntesis de catalizadores soportados sobre SBA-15 y ZrSBA-15	99
3.4. Reacción catalítica de hidrotratamiento	100
3.5. Análisis y caracterización de soportes y catalizadores	102
3.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)	102
3.5.2. Análisis textural. Isotermas de Adsorción de N ₂	104
3.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (STEM-EDX)	107
3.5.4. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN)	110
3.5.5. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH ₃)	113
3.5.6. Reducción Termo-Programada en Flujo de Hidrógeno (RTP-H ₂)	114
3.5.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	115
3.5.8. Análisis por Cromatografía de Gases (GC)	118
Referencias	120

4. Incorporación de Mo a catalizadores de Pd y Pt soportados sobre SiO₂

4.1. Estudio catalítico	124
4.2. Caracterización de los catalizadores	130
4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	130
4.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	132
4.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)	134
4.2.4. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH ₃)	137
4.2.5. Reducción Termo-Programada de Hidrógeno (RTP-H ₂)	138

4.2.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	141
4.3. Correlación Estructura-Actividad	144
4.4. Conclusiones	146
Referencias	147

5. Catalizadores de Mo, Pt y Pd soportados sobre PPH

5.1. Estudio catalítico	154
5.2. Caracterización de los catalizadores	157
5.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	157
5.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	158
5.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (STEM-EDX)	160
5.2.4. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN)	162
5.2.5. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH ₃)	165
5.2.6. Reducción Termo-Programada de Hidrógeno (RTP-H ₂)	167
5.2.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	169
5.3. Correlación Estructura-Actividad	172
5.4. Conclusiones	174
Referencias	176

6. Incorporación de Mo a catalizadores de Pd y Pt soportados sobre PPH

6.1. Estudio catalítico	182
6.2. Caracterización de los catalizadores	191
6.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	191
6.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	192
6.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (STEM-EDX)	194
6.2.4. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH ₃)	196

6.2.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	198
6.2.6. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN)	200
6.3. Correlación Estructura-Actividad	203
6.4. Conclusiones	205
Referencias	207

7. Incorporación de Mo a catalizadores de Pt soportados sobre SBA-15 y ZrSBA-15

7.1. Estudio catalítico	212
7.2. Caracterización de los catalizadores	217
7.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	217
7.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C	219
7.2.3. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH ₃)	222
7.2.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	225
7.2.5. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN)	228
7.2.6. Reducción Termo-Programada de Hidrógeno (RTP-H ₂)	230
7.3. Correlación Estructura-Actividad	231
7.4. Conclusiones	233
Referencias	234

8. Comparación de los catalizadores estudiados

8.1. Catalizadores empleados en la reacción de HDO de DBF	240
8.1.1. Catalizadores estudiados en la reacción de HDO de DBF llevada a cabo a 15 bar y 275 °C	241
8.1.2. Catalizadores estudiados en la reacción de HDO de DBF llevada a cabo a 30 bar y 275 °C	243
8.1.3. Comparación de los mejores catalizadores bajo distintas condiciones experimentales	245

9. Conclusiones	251
ANEXO 1. Moléculas modelo	253
ANEXO 2. Índice de tablas y figuras	259
ANEXO 3. Índice de acrónimos	275
ANEXO 4. Publicaciones	281



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 1

Introducción



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1.1. Breve reseña histórica.

El clima de la Tierra está cambiando, las temperaturas están subiendo, los patrones de lluvia varían y cada vez se producen más fenómenos climáticos extremos. Muchos de estos cambios están relacionados con los crecientes niveles de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera, causados por las actividades humanas como consecuencia, principalmente, de la quema de combustibles fósiles.

Aunque el cambio climático es evidente y aceptado hoy en día por casi todo el mundo, la preocupación por el calentamiento de la superficie del planeta se remonta al S. XIX. Ya entonces, en 1896, Svante Arrhenius calculó que una duplicación del CO₂ atmosférico conllevaría un aumento de la temperatura en la superficie del planeta de 5 a 6 °C [1], aunque pensó que este calentamiento tardaría miles de años en darse y que además sería beneficioso para la humanidad [2].

Durante las décadas de 1950 y 1960, el mejor conocimiento de la química de los océanos unido a los avances en las técnicas espectroscópicas ayudaron a la comunidad científica a demostrar que el CO₂ liberado por la quema de combustibles fósiles no era absorbido inmediatamente por los océanos, ya que estos tienen una capacidad limitada de absorción de dióxido de carbono [3]. A finales de los años cincuenta, un grupo numeroso de científicos argumentaron que las emisiones de dióxido de carbono podrían ser un problema, e incluso algunos proyectaron en 1959 que para el año 2000, los niveles de CO₂ habrían aumentado un 25%, causando efectos potencialmente dañinos en el clima. En 1960, gracias a las mejoras en el cálculo computacional, Manabe y Wetherald revisaron los cálculos de Arrhenius y concluyeron que la duplicación del nivel de dióxido de carbono de la época daría lugar a un aumento de aproximadamente 2 °C en la temperatura global del planeta [4]. Los científicos no estaban seguros de si predominaría el efecto de enfriamiento de las partículas contaminantes o el efecto de calentamiento de las emisiones de gases de efecto invernadero, pero de todas formas, se comenzó a sospechar que las emisiones podrían ser perjudiciales para el clima en el siglo XXI, o tal vez antes [5]. En 1979, un informe publicado por el *Consejo Nacional de Investigación de los Estados Unidos*

concluía que la duplicación del contenido de CO₂ en la atmósfera tendría como consecuencia, en el mejor de los casos, un aumento de la temperatura media de 2 a 3.5 °C [6]. La realidad, con datos obtenidos por la NASA, es que desde 1880 hasta 2013 la temperatura media del planeta ha subido 0.8 °C, y continúa aumentando a un ritmo cada vez más acelerado, debido principalmente a factores antropogénicos. Sirva como dato que los diez últimos años con temperaturas más elevadas se ha registrado en el siglo XXI.

En la década de los noventa, los representantes gubernamentales tomaron conciencia de que el cambio climático iba a producirse y que la toma de decisiones individuales para frenarlo no eran suficientes. Se hacía necesario por tanto, adoptar una serie de medidas colectivas que ayudaran a frenar el avance del cambio climático. A raíz de este pensamiento, en diciembre de 1997, la *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático* (CMNUCC) adoptó en Japón el llamado Protocolo de Kioto, un acuerdo internacional que entraría en vigor en 2005 (hasta 2020) y cuyo objetivo era reducir las emisiones de gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global (dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆)) al menos un 5% entre 2008 y 2012. Sin embargo, este objetivo no se cumplió, entre otras causas porque el país más contaminante en aquella época, EEUU, no suscribió el acuerdo.

Dado que el problema del cambio climático continúa y cada año que pasa aumenta la concentración de CO₂ (ver Figura 1.1) y del resto de gases de efecto invernadero, en diciembre de 2015, en un nuevo acuerdo de la CMNUCC, 193 países de los 195 miembros acordaron en París una serie de medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a través de la mitigación, adaptación y resiliencia de los ecosistemas a efectos del calentamiento global, y cuya aplicabilidad será para el año 2020. Lástima que en junio de 2017 EEUU se retiró de este acuerdo en pro de sus intereses económicos.

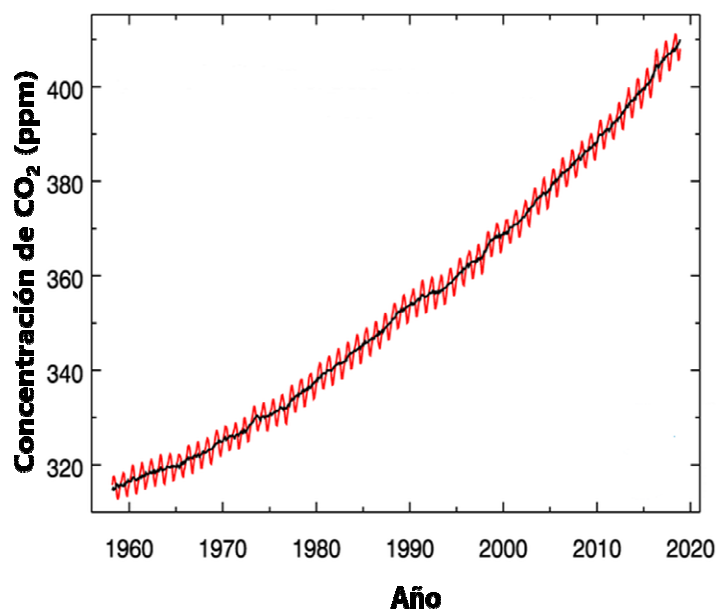


Figura 1.1. Nivel de CO₂ en la atmósfera desde 1958 hasta diciembre de 2018.

(Fuente: Observatorio Muna Loa, Hawaii situado a 3400 m de altitud)

1.2. Contaminantes atmosféricos.

La contaminación atmosférica se regula y viene definida en la Ley 34/2007, de 15 noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera como:

"La presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza."

La contaminación atmosférica puede producirse de forma natural (i.e. erupciones volcánicas e incendios naturales) o de forma antropogénica, siendo ésta última la principal responsable de la generación de contaminación atmosférica. En los países industrializados (más contaminantes), la principal causa de contaminación atmosférica procede de las emisiones producidas por los medios de transporte y por la actividad industrial [7]. En la *Comunidad Económica Europea*, la máxima concentración permisible de estos contaminantes en la atmósfera se recoge en la DIRECTIVA

2008/50/CE del parlamento europeo y del consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

1.2.1. Principales contaminantes atmosféricos.

Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles, y calefacciones residenciales. Generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y de azufre, entre otros contaminantes. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos que no han realizado una combustión completa. La contaminación atmosférica puede tener carácter local, cuando los efectos ligados al foco se sufren en las inmediaciones del mismo, o planetario, cuando por las características del contaminante se ve afectado el equilibrio del planeta y zonas alejadas a las que contienen los focos emisores.

En cuanto al tipo de contaminantes se distinguen dos, primarios y secundarios. Los primarios son aquellos que se emiten directamente a la atmósfera y, los secundarios los que se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Así, los principales contaminantes atmosféricos son:

- *Clorofluorocarbonos (CFC), halones y halocarbonos:* estas sustancias contribuyen de manera muy importante a la destrucción de la capa de ozono en la estratosfera, así como a incrementar el efecto invernadero. El protocolo de Montreal (1987), que entró en vigor en enero de 1989, puso fin a la producción de este tipo de productos [8]. Se utilizaban en los sistemas de refrigeración y de climatización, y se liberaban a la atmósfera en el momento de la destrucción de los aparatos viejos. También se usaron como propelente en los aerosoles, donde una parte se liberaba en cada utilización.
- *Partículas en suspensión:* son aquellas sustancias, sólidas o líquidas, que se encuentran suspendidas en el aire en forma de polvo, polen, humo u hollín. La mayoría proceden principalmente del tráfico, ya que se generan por la

combustión de motores. Son la causa de más de 7 millones de muertes al año a nivel mundial [9].

- *Óxidos de azufre (SO_x):* se encuentran mayoritariamente en forma de SO_2 y en menor medida en forma de SO_3 . Se producen principalmente por la combustión en procesos industriales, tráfico de vehículos y calderas de calefacción. El SO_2 se puede combinar fácilmente con el agua presente en la atmósfera dando lugar a ácido sulfúrico, responsable de la lluvia ácida y numerosos problemas de salud [10].
- *Óxidos de nitrógeno (NO_x):* aunque existe una gran variedad de este tipo de compuestos, los más peligrosos para la calidad del aire son dos, el monóxido de nitrógeno (NO), el cual es un importante gas de efecto invernadero que provoca el "smog fotoquímico"; y el dióxido de nitrógeno (NO_2), principal causante de la lluvia ácida junto al SO_2 [11].
- *Monóxido de Carbono (CO):* es el contaminante que se encuentra en mayor concentración en la atmósfera. De forma antropogénica se produce principalmente debido a la combustión de los motores de los vehículos. Cuando se combina con el oxígeno de la atmósfera, genera dióxido de carbono [12].
- *Metano (CH_4):* se forma cuando la materia orgánica se descompone en condiciones de escasez de oxígeno. También se produce en los procesos de digestión y defecación de los animales herbívoros. El metano es un gas de efecto invernadero que contribuye al calentamiento global del planeta, ya que aumenta la capacidad de retención del calor por la atmósfera [12].
- *Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's):* son compuestos formados por una molécula que contiene carbono y algunos de los siguientes átomos: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno. Se producen de forma natural y también mediante actividades como el transporte. Estos compuestos contribuyen a la formación de ozono troposférico y "smog fotoquímico" [13].
- *Ozono (O_3):* es un constituyente del aire que se forma de manera natural en la estratosfera. Cuando se sitúa junto a la superficie terrestre, en la troposfera, se denomina ozono troposférico y es tóxico a concentraciones elevadas. Este tipo de ozono se forma por la presencia de luz solar y precursores de ozono como

los óxidos de nitrógeno y otros compuestos orgánicos volátiles, emitidos de forma natural en los volcanes, los incendios o las tormentas, pero también derivados del tráfico y los procesos industriales [14].

- *Metales pesados:* se incluyen en este grupo el arsénico (As), que no puede clasificarse como metal, el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el mercurio (Hg), el níquel (Ni), el plomo (Pb), el vanadio (V) y el zinc (Zn). La mayor parte de ellos están formados por partículas finas procedentes de la combustión del carbón y, en menor medida, de otros combustibles. El metal pesado más importante en la contaminación atmosférica es el plomo, el cual tiene la capacidad de formar compuestos orgánicos. Cabe resaltar que puede permanecer durante un largo período de tiempo en los ecosistemas sin degradarse [15, 16].

1.2.2. Origen de los contaminantes.

Los contaminantes atmosféricos pueden provenir de fuentes naturales y de fuentes antropogénicas [17].

Entre las fuentes naturales de contaminación se incluyen:

- *Incendios forestales,* que a menudo liberan grandes cantidades de partículas de humo, CO, CO₂ y NO_x a la atmósfera.
- *Erupciones volcánicas,* que liberan compuestos de azufre (SO_x) y cenizas volcánicas que pueden quedar suspendidas en la atmósfera, incluida la estratosfera.
- *Descomposición de la materia orgánica* en el suelo y en los océanos, que liberan CH₄, H₂S, y partículas.

Respecto a las fuentes contaminantes de origen antropogénico, la mayoría proviene de la quema de combustibles fósiles para la generación de calor y energía. La energía se utiliza principalmente en el sector del transporte, la industria, la agricultura y el hogar. Los contaminantes generados dependen en gran medida de la calidad del combustible utilizado en la combustión (carbón, gas natural, fuel-oil) y del tipo de

proceso de combustión empleado. De estos tres combustibles, el que genera menos contaminantes es el gas natural. Por contra, la combustión, tanto del carbón como del fuel-oil, produce gran cantidad de sustancias contaminantes. Así, la combustión incompleta de combustibles fósiles genera monóxido de carbono (CO), que en la atmósfera se oxida a CO₂. Esta combustión también libera óxidos de nitrógeno, principalmente NO₂ y NO. También se forman NO_x cuando el O₂ y el N₂ se combinan a temperaturas muy altas dentro de los motores de combustión interna. La quema de carbón, que contiene impurezas de azufre, libera azufre en forma de SO₂ y partículas finas, que pueden ser trasladadas por el viento a grandes distancias. Los hidrocarburos volátiles de alta presión de vapor pueden volatilizarse a la atmósfera directamente a partir de combustibles como la gasolina. Por último, el efluente de las chimeneas, las operaciones mineras y los escapes de los automóviles son también fuentes antropogénicas de partículas contaminantes.

1.2.3. Contaminantes emitidos por vehículos automóviles.

En el mundo actual, el transporte es clave en el desarrollo económico y social de la población y además, permite una asignación eficiente de los materiales y los recursos, así como la movilidad de las personas. Factores como el elevado nivel de crecimiento económico, la rápida urbanización, el aumento de poder adquisitivo, la diversidad social, las actividades de ocio, el rápido aumento en el número de vehículos privados, así como una desigual distribución tanto de los materiales como de los recursos energéticos, han llevado a un incremento de la demanda del transporte [18]. Así, este sector es el que más contribuye a la emisión de gases de efecto invernadero [7], sobretodo de CO₂, cuyas emisiones aumentan gradualmente en todo el mundo, con el consecuente consumo de energía procedente en su mayoría de recursos fósiles, cuyo uso aumenta día a día [19]. Así, en los últimos 50 años, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado un 32% (ver Figura 1.1).

Hay que tener en cuenta que todos los vehículos no emiten los mismos tipos de contaminantes ni en las mismas proporciones, de forma que, en función del tipo de motor que utilice cada vehículo, los gases de salida tendrán distinta composición. Así, los motores de gasolina emiten principalmente CO, CO₂, hidrocarburos no quemados

(HC) y NO_x . En cambio, con un motor diesel los gases de escape son, fundamentalmente, NO_x , HC, SO_2 , CO, CO_2 y micropartículas de hollín.

Por tanto, el excesivo consumo de combustibles fósiles (se prevé que en las dos próximas décadas su consumo aumente un 1.6% anual de media) no sólo implica la disminución de las reservas fósiles [20], sino que es una seria amenaza para el medio ambiente global [21, 22]. Las alteraciones climáticas unidas a la disminución de las reservas fósiles, así como el impacto económico y ambiental asociado al uso de este tipo de energía requiere, por tanto, el uso de nuevas formas de energía, más respetuosas con el medio ambiente y de bajo coste.

1.3. Consumo actual de energía procedente de fuentes renovables.

En la actualidad, el uso de energías renovables supone aproximadamente un 22% del total de la demanda energética mundial [23]. Entre éstas se incluyen la biomasa, la energía hidráulica, la geotérmica, la solar, la eólica y la maremotriz, siendo todas ellas energías limpias [24, 25]. Se espera que el uso de energías renovables se incremente significativamente (30 - 80%) en 2100 [26]. El escenario que se plantea para el año 2040 se representa en la Tabla 1.1. Las previsiones apuntan que, a mediados del S. XXI, la mitad de la energía consumida a nivel mundial provenga de fuentes renovables.

De entre todas estas, la energía procedente de la biomasa ha emergido en los últimos años como una fuente renovable altamente atractiva desde el punto de vista de los materiales, los productos químicos y los combustibles que se pueden obtener. La biomasa representa la única fuente de combustibles líquidos, sólidos y gaseosos. Además se considera una fuente de carbono neutral, lo que hace que la producción de biocombustibles sea enormemente atractiva [27]. Se espera que su consumo se triplique en los próximos veinte años. La valorización de la biomasa es actualmente el área de mayor interés, dado que su utilización tiene un gran potencial para sustituir cantidades significativas de combustibles derivados del petróleo y actualmente está disponible en abundancia. No en vano, en 2011 la biomasa fue reconocida como una de las cuatro fuentes de energía más consumidas a nivel mundial [22, 28] y,

actualmente representa aproximadamente el 15% del suministro de energía primaria mundial.

Tabla 1.1. Consumo de energías renovables previsto para el año 2040 [23].

ENERGÍA	2001	2010	2020	2030	2040
Consumo total (millones de ton equivalentes de petróleo)	10038	10549	11425	12352	13310
Biomasa	1080	1313	1791	2483	3271
Grandes hidroeléctricas	22.7	266	309	341	358
Pequeñas hidroeléctricas	9.5	19	49	106	189
Geotérmica	43.2	86	186	333	493
Eólica	4.7	44	266	542	688
Solar térmica	4.1	15	66	244	480
Fotovoltaica	0.2	2	24	221	784
Electricidad termosolar	0.1	0.4	3	16	68
Maremotriz	0.05	0.1	0.4	3	20
TOTAL	1164.5	1745.5	2694.4	4289	6351
% Contribución	13.6	16.6	23.6	34.7	47.7

1.4. Biomasa.

La *Real Academia de la Lengua Española* (RAE), define *biomasa* en su segunda acepción como:

"Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía."

La materia orgánica a la que hace referencia la definición dada por la RAE abarca un gran grupo de materiales, que pueden provenir de distintos lugares y que tienen características muy diferentes. En este grupo de materiales se incluyen, entre otros, residuos de aprovechamientos forestales y cultivos agrícolas, residuos de podas de jardines, residuos de industrias agroforestales, residuos de origen animal o humano, residuos sólidos urbanos, aguas residuales urbanas, algas, plantas acuáticas, etc. [29].

Cada vez más se percibe la biomasa como un recurso renovable en lugar de como un desecho sólido orgánico, ya que se puede convertir en diversos productos químicos y biocombustibles utilizando procesos modernos.

Centrando el empleo de la biomasa en la producción de biocombustibles, hay que diferenciar entre biocombustibles de primera generación y de segunda generación. Los primeros son el biodiesel (procedente de semillas, aceite de girasol y de colza) y el bioetanol (procedente de cereales y azúcares). Los biocombustibles de segunda generación se obtienen a partir de biomasa lignocelulósica.

Los biocombustibles de primera generación tienen varios factores problemáticos. Uno de ellos es que no hay sembrados cultivos específicos con fines energéticos, de forma que utilizan como fuente de biomasa los cultivos tradicionales, por lo que al competir en el mercado de alimentos su precio puede ser muy variable, con las consecuencias que esto supone para los países en vías de desarrollo y para la estabilidad del sector energético. Por otro lado, sucede que los procesos de obtención de biodiesel y bioetanol consumen más energía que la que producen en la combustión y por tanto, no pueden competir en precio con los combustibles derivados del petróleo. A diferencia de éstos, los biocombustibles de segunda generación utilizan residuos que, no sólo no tienen valor económico en el contexto en el que se generan, sino que además suelen provocar problemas ambientales durante su eliminación.

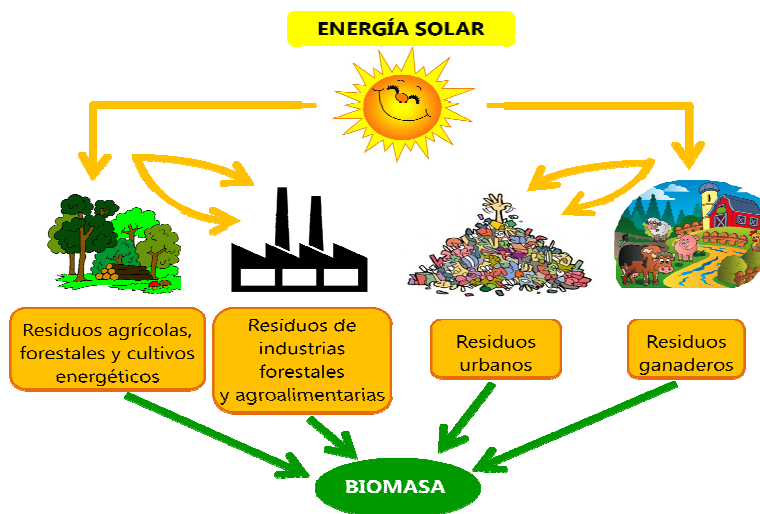


Figura 1.2. Generación de biomasa.

1.4.1. Biomasa lignocelulósica.

La biomasa lignocelulósica, procedente de la madera, residuos agrícolas y forestales, está compuesta principalmente por un 10-25% de lignina, 20-30% de hemicelulosa y 40-50% de celulosa [30] (Figura 1.3).

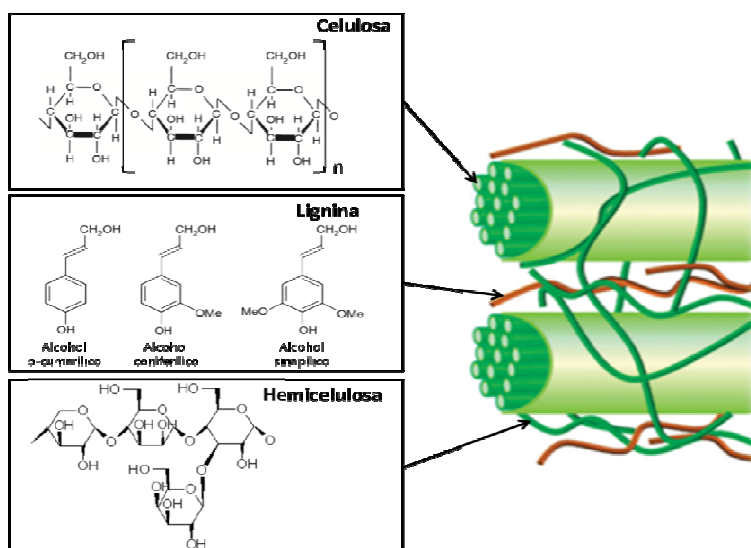


Figura 1.3. Estructura y ubicación de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica [33].

- *Celulosa*: está compuesta por una larga cadena lineal de moléculas de glucosa unidas mediante enlaces covalentes. Estas cadenas se alinean paralelamente entre sí y se unen a través de enlaces de hidrógeno dando lugar a fibras que actúan como soporte de la planta. Además, estas regiones bien ordenadas son altamente cristalinas [31].
- *Hemicelulosa*: se constituye de una larga cadena de moléculas de azúcares que se unen mediante enlaces covalentes. La diferencia con la estructura de la celulosa es que la hemicelulosa puede albergar hasta cinco tipos de azúcares diferentes: arabinosa, galactosa, glucosa, manosa, y xilosa. Por otro lado, se pueden incorporar a la cadena grupos funcionales como acetilo. La hemicelulosa es una cadena ramificada y no cristalina [32].

- *Lignina*: es un copolímero que se deriva principalmente de tres unidades fenilpropanomonoméricas básicas: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico [33].

La biomasa lignocelulósica se puede tratar termoquímicamente para convertirla en productos de alto valor añadido, entre ellos combustibles [34]. La principal ventaja que implica el uso de biomasa como fuente de energía es que su combustión no contribuye al aumento del efecto invernadero, debido a que el carbono que se libera forma parte de la atmósfera actual y no del subsuelo. Otras ventajas de los bio-combustibles procedentes de la biomasa son que no emiten SO_x , debido a que las plantas contienen cantidades insignificantes de azufre, y que emiten un 50% menos de NO_x que el diesel [35].

Existen numerosos procesos termoquímicos para convertir la biomasa en productos de alto valor añadido. En la Tabla 1.2 se detallan las principales diferencias entre los distintos procesos de conversión termoquímica de biomasa.

Los principales productos que se obtienen tras aplicar a la biomasa alguno de los procesos descritos en la Tabla 1.2 son un residuo sólido (char), vapores condensables (bio-aceite) y gases no condensables. De entre todos estos procesos, destaca la tecnología de la pirólisis rápida para formar líquidos [36] por su amplia gama de configuraciones de reactores, los cuales se han desarrollado para cumplir con los estrictos requisitos de altos rendimientos de líquidos útiles, para su uso como combustible en calderas, motores y turbinas y como fuente de productos. La pirólisis rápida es un proceso que se realiza a alta temperatura y en el que la materia prima se calienta rápidamente en ausencia de aire, se vaporiza y se condensa en un líquido que tiene un valor calorífico inferior al de un combustible convencional. Si bien se relaciona con los procesos de pirólisis tradicionales utilizados para la fabricación de carbón, la pirólisis rápida es un proceso más avanzado que puede controlarse cuidadosamente para obtener altos rendimientos de líquido.

Tabla 1.2. Procesos de conversión termoquímica de la biomasa.

Proceso	Temperatura	Velocidad de calentamiento	Presión de reacción	Tiempo de reacción	Medio	Producto Principal	Referencia
Torrefacción	200-300 °C	-	Atmosférica	< 2 h	atm libre O ₂ ^a	Biomasa torrefactada	[39]
Pirólisis lenta	> 300 °C	< 80 °C/min	Atmosférica	horas/meses	atm libre O ₂	Char	[40]
Pirólisis rápida (fast pyrolysis)	> 300 °C	Hasta 1000 °C/min	Atmosférica o vacío	< 2 s	atm libre O ₂	Bio-aceite	[41]
Carbonización flash	< 800 °C	-	10 bar	< 30 min	atm libre O ₂	Char	[42]
Gasificación	600-1800 °C	-	1-80 bar	-	Vapor y oxígeno o aire	Gas	[43]
Carbonización hidrotérmica	180-220 °C	-	PSA ^b	horas	Agua	Char	[44]
Torrefacción húmeda	200-260 °C	-	PSA	5 min	Agua	Char	[45]
Licuefacción hidrotérmica	300-350 °C	-	150-200 bar	5-15 min	Agua	Bio-aceite	[46]
Gasificación en agua supercrítica	> 650 °C	-	> 220 bar	-	Agua supercrítica	Gas	[47]
Pirólisis de plasma	> 3000 °C	-	-	-	Gas ionizado	Gas	[48]

^aatm libre O₂: atmósfera libre de oxígeno. ^bPSA: Presión de Saturación del Agua.

Una gran ventaja de producir directamente un combustible líquido es que resulta beneficioso cuando los recursos de biomasa están lejos del lugar donde se necesita la energía, ya que el líquido puede almacenarse y transportarse fácilmente. El líquido que se obtiene cuando la biomasa lignocelulósica se piroliza es de color marrón oscuro y posee una elevada densidad (1200 kg/m^3) [37, 38]. El bio-aceite condensado se separa en una fase acuosa y una fase insoluble en agua (Figura 1.4).

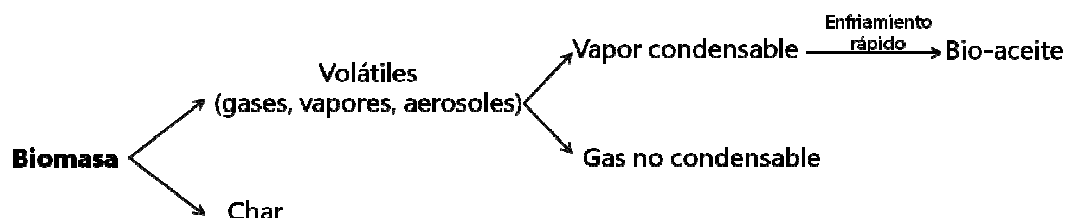


Figura 1.4. Esquema del proceso de pirólisis rápida [35].

Este bio-aceite contiene moléculas de diferente naturaleza química (ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, compuestos fenólicos y oligómeros derivados de la lignina) [35, 49-55] (ver Anexo 1) y presenta un alto contenido en agua y cenizas, además de un elevado contenido en oxígeno, que puede variar del 35 al 60% en peso [55-57] y que le confieren propiedades perjudiciales tales como una elevada viscosidad, inestabilidad térmica, alto poder de corrosión (acidez), inmiscibilidad con combustibles fósiles y formación indeseable de coque [35, 58, 59]. El bio-aceite también es sensible a temperaturas elevadas pues puede sufrir cambio químico y por lo tanto, no se puede destilar. Además, tiene un valor calorífico mucho menor (aproximadamente 17 MJ/kg) que un combustible convencional (alrededor de $42\text{-}45 \text{ MJ/kg}$) [36, 60] lo que hace que no se logre alcanzar la temperatura óptima para llevar a cabo la combustión. La Tabla 1.3 detalla las diferencias más relevantes entre bio-aceites de distinta procedencia y un combustible diesel.

Todas estas propiedades indeseables limitan la sustitución directa de los combustibles fósiles por bio-aceite, de forma que es necesario mejorar la calidad de éstos para poder sustituir de manera eficiente a los combustibles fósiles. En las últimas décadas algunos investigadores han centrado sus esfuerzos en disminuir la viscosidad del bio-aceite. Autores como Boucher y col. [64] añadieron metanol al bio-aceite para

reducir tanto la viscosidad como la densidad, incrementando además su estabilidad. Sin embargo la mayor limitación del bio-aceite para su uso como combustible radica en su alto contenido en oxígeno. Éste, junto con las cenizas presentes, causan problemas de corrosión, abrasión y depósito en los motores de combustión.

Tabla 1.3. Propiedades de varios bio-aceites y un combustible diesel [61-63].

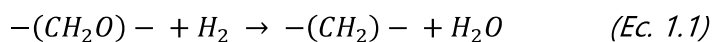
Propiedad	Bio-aceite			Diesel
	Serrín de pino	Eucalipto	Cáscara de arroz	
Densidad (kg/m ³)	1206	1229	1140	840
C (% peso)	40.6	42.3	39.9	86.6
H (% peso)	7.6	7.5	8.15	13.3
O (% peso)	51.7	50.1	51.1	0.01
N (% peso)	<0.1	0.1	0.6	65 ppm
Cenizas	0.03	0.03	0.25	-
Viscosidad (c St)	17 (40 °C)	23 (40 °C)	13.2 (40 °C)	2.1 (50 °C)
Humedad (% peso)	23.9	20.6	28	-
Mayor valor calorífico (MJ/kg)	16.9	17.3	16.5	45.5
pH	2.7	2.2	3.2	-
T ^a inflamación (°C)	53	101	68	54

1.5. Reacciones de hidrotratamiento. Hidrodesoxigenación (HDO).

Las propiedades indeseables del bio-aceite, descritas con anterioridad, que hacen que sea muy difícil usar aceites biológicos como combustible, están directamente correlacionadas con el elevado contenido en oxígeno. Por lo tanto, los aceites procedentes de la pirólisis rápida deben refinarse para obtener productos que sean compatibles con los combustibles de transporte existentes.

Desde la década de 1990, se han publicado una gran cantidad de investigaciones sobre la valorización de la biomasa pirolizada. A través de reacciones de hidrotratamiento, el bio-aceite se procesa para conseguir un producto con características similares a la de los combustibles fósiles. Las unidades de hidrotratamiento sirven para hidrogenar hidrocarburos insaturados y eliminar

heteroátomos. Mediante reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrificación (HDN), hidrodescloración (HDC), hidrodesaromatización (HDA) e hidrodesoxigenación (HDO) se puede eliminar azufre, nitrógeno, cloro, compuestos aromáticos y oxígeno, respectivamente. En el bio-aceite, el principal heteroátomo presente es el oxígeno (nitrógeno y azufre se encuentran en cantidades insignificantes), por lo que la reacción de HDO es crítica en la mejora de éste. Esta reacción se realiza en presencia de catalizadores e hidrógeno, empleando altas presiones parciales (10 a 200 bar) [60, 65] y temperaturas moderadas (150 a 400 °C) [65], de forma que el oxígeno se elimina para obtener un producto desoxigenado y agua, tal y como se describe en la Ecuación 1.1.



Los mecanismos de reacción del proceso de HDO del bio-aceite no están claros debido a la complicada naturaleza de éste, que resulta en numerosas reacciones durante el proceso de mejora. Debido a ello, lo habitual en escala laboratorio cuando se trabaja con bio-aceites, es hacerlo con moléculas modelo en lugar de emplear directamente el aceite de pirólisis (por ello las condiciones de presión y temperatura, así como el catalizador usado en las reacciones de HDO pueden ser muy variables). Con esto se obtiene suficiente información para comprender los mecanismos de reacción de HDO y para ayudar al diseño de catalizadores más eficientes [66]. Lo más frecuente es utilizar las moléculas modelo menos reactivas, causantes de la inestabilidad del bio-aceite. Estos compuestos, con diferentes grupos funcionales, permiten investigar la actividad relativa y la selectividad de diferentes reacciones, tales como la deshidratación, descarboxilación, hidrogenación, hidrogenólisis e hidrocrqueo, de modo que, si un catalizador dado es capaz de eliminar el oxígeno de una molécula poco reactiva, en teoría debería ser capaz de hacerlo también con moléculas más reactivas. En la Figura 1.5, procedente de observaciones experimentales ya conocidas y de la gran cantidad de información presente en bibliografía [67-69], puede observarse la diferente reactividad de algunas de las moléculas de un bio-aceite así como la facilidad para eliminar el oxígeno presentes en ellas.

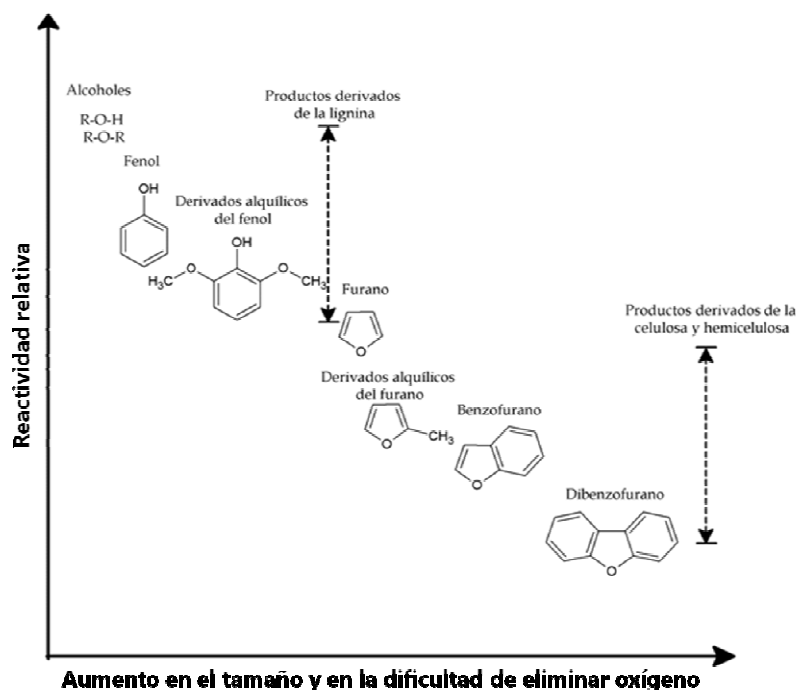


Figura 1.5. Reactividad relativa de los compuestos oxigenados.

El bio-aceite procedente de la biomasa lignocelulósica contiene casi un 30% de compuestos aromáticos, los cuales tienen una elevada densidad [70], por lo que numerosos investigadores han focalizado sus estudios de hidrodesoxigenación en este tipo de compuestos. Adicionalmente, se considera que los compuestos fenólicos son los principales responsables de la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque [71]. Todo esto refleja la importancia de eliminar el oxígeno presente en este tipo de compuestos para mejorar las propiedades del bio-aceite. A modo de ejemplo, algunas de las moléculas más estudiadas en reacciones de HDO han sido el fenol, el anisol y el guaiacol, entre otras. La reacción de HDO de fenol suele experimentar dos mecanismos de reacción paralelos, uno de desoxigenación (DDO) para formar preferentemente benceno debido a la rotura del enlace C-O, y otro de hidrogenación (HYD) con el que se obtiene ciclohexanol. Aparte, la hidrogenación de benceno y ciclohexanol da como resultado la formación de ciclohexano y ciclohexeno, principalmente [49, 57, 72]. El anisol, con un grupo metóxilo, es otro compuesto aromático ampliamente estudiado en el proceso de HDO del bio-aceite. Éste, mediante

el empleo de catalizadores soportados de Ni y Co, y a través de varios mecanismos de reacción, da lugar a la formación de ciclohexano, ciclohexanol, metilciclopentano, etc. [73]. El guaiacol, que es una molécula con dos tipos de enlace C-O (un grupo hidroxilo -OH y un grupo metóxido -OCH₃) es una de las moléculas más estudiadas en reacciones de HDO de bio-aceite. En función del catalizador usado, los productos de reacción del guaiacol pueden ser muy variados, como por ejemplo ciclohexano, metilciclohexano, metilciclopentano, benceno, metilbenceno, etc. [74-76].

El dibenzofurano (DBF) es otra molécula ampliamente estudiada debido a su baja reactividad relativa (ver Figura 1.5), que la hace idónea como molécula modelo para la reacción de HDO, pues de eliminarse el oxígeno presente en ésta, es de esperar que en otras moléculas con mayor reactividad relativa sea eliminado con más facilidad. Por ello, el trabajo de esta tesis se ha centrado en la valorización de la biomasa lignocelulósica empleando dibenzofurano como molécula modelo.

1.5.1 Principales mecanismos de hidrodesoxigenación de dibenzofurano.

Los estudios sobre hidrodesoxigenación de dibenzofurano que se han realizado en los últimos años han sido numerosos. De ellos se deduce que, en función del catalizador utilizado y de variables como la presión, la temperatura, el tiempo de contacto, el flujo de hidrógeno, etc., los productos obtenidos, tanto oxigenados como no oxigenados, son muy variados y, debido a ello, se han propuesto numerosos mecanismos de reacción de HDO de DBF [68, 69, 77-80]. Entre las moléculas que se pueden obtener como producto de la reacción de HDO de DBF, se encuentran: **1)** Moléculas que incluyen al menos un anillo de benceno y un anillo hidrogenado: tetrahidrodibenzofurano (THDBF), 2-ciclohexilfenol (2-CHP), ciclohexilbenceno (CHB), hexahidrodibenzofurano (HHDBF), 2-fenilciclohexanol (2-PCHol), 2-fenilciclohexeno (2-PCHE) y 2-fenilciclohexanona (2-PCHO); **2)** Moléculas con ambos bencenos completamente hidrogenados, pero que aún mantienen un oxígeno o un grupo hidroxilo: isómeros de biciclohexil-3-en-2-ol (BCH-3-en-2-ol), biciclohexanol (BCHol), 2-ciclohexilciclohexanona (CHCHO) y dodecahidrodibenzofurano (DHDBF); **3)** Moléculas

saturadas e hidrocarburos desoxigenados: biciclohexano (BCH), ciclopentilmentilciclohexano (C-PE-ME-CH), ciclopentilciclohexano (C-PE-CH), ciclohexano (CH), ciclohexilciclohexeno (CHCHE) y hexano (H), **4**) Moléculas insaturadas que no contienen grupos hidroxilo u oxígeno: benceno (B).

Son varios los mecanismos que pueden darse en la reacción de HDO de dibenzofurano. Entre ellos se encuentran:

- *Hidrogenación (HYD)*. Las moléculas insaturadas se saturan de hidrógeno bajo condiciones de presión y en presencia de un catalizador para dar lugar a cicloalcanos y cicloalquenos.
- *Desoxigenación (DDO)*. Reacción en la que se sustituye el grupo hidroxilo de un alcohol por un hidrógeno.
- *Hidrogenólisis*. Reacción química en la que la adición de hidrógeno produce la ruptura de un enlace, en el caso de HDO, el enlace C-O.
- *Hidroisomerización*. Reacciones de reordenamiento molecular que favorecen la formación de isómeros.
- *Deshidratación*. Reacción en la que se pierde un grupo hidroxilo para dar agua.
- *Apertura de anillo*. Se detectan a medida que se produce un mayor craqueo de hidrocarburos bi-cíclicos.

Por lo general, el mecanismo de reacción de la hidrodeshidrogenación de dibenzofurano comienza con la hidrogenación del DBF, dando lugar a THDBF, seguido de HHDBF y DHDBF. El THDBF y el HHDBF pueden sufrir la escisión del enlace C-O dando lugar a moléculas como 2-CHP y PCHol, que a su vez se pueden desoxigenar e hidrogenar hacia BCH y C-PE-ME-CH. El DHDBF puede sufrir la rotura del enlace C-O para dar CHCHO, la cual a su vez puede desoxigenarse para dar moléculas sin oxígeno.

1.6. Catalizadores de HDO.

Las reacciones de HDO son altamente exotérmicas y termodinámicamente favorables, sin embargo no suelen darse en ausencia de catalizador debido a que serían necesarias temperaturas muy elevadas para que la reacción tuviera lugar a una

velocidad apreciable. Este hecho se debe a la gran estabilidad que tiene la molécula de hidrógeno y, por tanto, es necesario emplear un catalizador que lo quimisorba, debilitando y rompiendo el enlace entre átomos de hidrógeno [81]. El catalizador además, debe presentar una alta eficiencia y resistencia a la desactivación. Por ello, el papel del catalizador empleado en HDO es fundamental en la composición final del bio-aceite.

Uno de los mayores desafíos está en encontrar un catalizador con una alta actividad para la reacción de hidrodeseoxigenación y al mismo tiempo, con una vida suficientemente larga, ya que el depósito de especies carbonáceas ha demostrado ser un gran problema en la desactivación de los catalizadores [82]. Preferiblemente, los catalizadores de HDO deberían ser relativamente baratos y activos a baja temperatura (<300 °C) y baja presión (<100 bar). Especialmente las bajas temperaturas son deseables para prevenir la formación de coque [82, 83] y, por ello, el foco se ha centrado sobre todo en el estudio de catalizadores que operan entre 200 y 300 °C.

Los investigadores han utilizado una gran variedad de catalizadores para reacciones de hidroprocesado, de forma que se pueden establecer dos categorías principales de catalizadores: aquellos que se basan en sulfuros metálicos y los que se basan en metales de transición.

1.6.1. Catalizadores de sulfuros metálicos.

Inicialmente, las reacciones de hidrodeseoxigenación se llevaron a cabo utilizando los catalizadores tradicionales que se emplean en las reacciones de hidrodeseulfuración de refinado del petróleo. Estos catalizadores, soportados sobre gamma alúmina normalmente, utilizan como fase activa Mo, y Co o Ni como promotores para aumentar la actividad del sulfuro de molibdeno. Los promotores donan electrones al Mo, lo cual debilita el enlace molibdeno-azufre de modo que se genera un centro vacante de azufre que actúa como centro activo, tanto para el hidroprocesamiento convencional como para las reacciones de HDO [82]. El problema que plantean este tipo de catalizadores es que liberan compuestos de azufre durante la reacción de HDO. Además, se desactivan por depósito de coque en su superficie (sitios

activos del MoS₂) y por la oxidación de las especies sulfuro a causa de la presencia de agua en el proceso de HDO [77, 82]. Debido a esto, es necesario suministrar de forma continua un agente sulfurante, como el H₂S, para preservar así al catalizador de la oxidación por los compuestos oxigenados y de la reducción de la fase sulfuro por el hidrógeno [65, 84, 85]. Ardiyanti y col. observaron además que con catalizadores de sulfuros de CoMo soportados sobre Al₂O₃, el cobalto y el aluminio lixiviaban hacia la fase acuosa después de la reacción [86]. La Tabla 1.4 muestra un resumen de algunos de los catalizadores basados en sulfuros que se han estudiado en la hidrodesoxigenación de biomasa pirolizada, así como otros datos de interés.

Tabla 1.4. Catalizadores de sulfuros de metales de transición empleados en HDO de bio-aceite.

Catalizador	Reactor	P (bar)	T (°C)	Molécula modelo	Conversión (%)	Productos mayoritarios	Referencia
MoS	Batch	28	350	Fenol	71	Benceno, ciclohexano, ciclohexeno	[87]
CoMoS	Batch	28	350	Fenol	98	Benceno, ciclohexano, ciclohexeno	[87]
NiMoS	Batch	28	350	Fenol	96	Benceno, ciclohexano, ciclohexeno	[88]
NiS	Batch	28	350	Fenol	35	Benceno, ciclohexano, ciclohexeno	[88]
MoS ₂	Lecho fijo	40	300	Guaiacol	100	Fenol, ciclohexano, benceno, metil ciclopentano	[74]
CoMoS	Lecho fijo	40	300	Guaiacol	95	Fenol, benceno	[74]
NiMoS/Al ₂ O ₃	Lecho fijo	21	280	2,3-dihidrodibenzofurano	50	2-etilfenol, ciclohexilbenceno, ciclohexanol	[89]
CoMoWS/SBA-15	Lecho fijo	30	310	Anisol	38	Fenol, cresol, xilenol	[90]
NiMoS	Batch	50	220	Fenol	84	Ciclohexano	[88]
CoMoS	Batch	40	275	p-cresol	100	Tolueno	[83]
MoS/Al ₂ O ₃	Continuo	70	340	2-etilfenol		2-etilciclohexano	[91]
CoMo/Al ₂ O ₃	Batch	70	360	o-, m-, p-cresol		-	[92]
NiMo/Al ₂ O ₃	Batch	75	350	Fenol		-	[93]
NiS/γ-Al ₂ O ₃	Batch	20-40	375-425	Combustible bio-hidrotratado (BHF)	71	-	[94]

1.6.2. Catalizadores basados en metales nobles.

Para mejorar la capacidad catalítica de los catalizadores tradicionales empleados en refinerías (NiMo/CoMo), y para evitar los problemas derivados del uso de azufre, se comenzaron a sintetizar catalizadores basados en metales nobles.

Los metales nobles han presentado interesantes resultados en reacciones de hidrogenación, siendo activos incluso a bajas temperaturas [95-97]. Esto proporciona al sistema catalítico una serie de ventajas, como la posibilidad de evitar las reacciones térmicas que conducen a la inestabilidad operativa, previniendo así la formación de coque y, en consecuencia, la desactivación del catalizador. Un requerimiento importante en procesos de HDO es la necesidad de utilizar catalizadores bifuncionales, es decir, catalizadores que dispongan de centros metálicos capaces de activar al hidrógeno, así como de sitios ácidos que interactúen con las moléculas que contienen oxígeno [98]. Esta bifuncionalidad se puede implementar añadiendo un segundo metal o empleando un soporte ácido. El metal noble activaría el hidrógeno y el soporte ácido y/o el segundo metal añadido activarían el compuesto oxigenado en sus centros ácidos electrofílicos.

Con esta idea en mente, la atención investigadora se ha dirigido hacia catalizadores basados en metales nobles, para evitar la desactivación y la degradación que sufren los catalizadores basados en sulfuros de metales de transición en procesos de HDO. Así, una gran cantidad de estudios ha demostrado que los catalizadores de metales nobles tienen una elevada actividad en reacciones de HDO de bio-aceite pirolizado, mucho mayor que la obtenida por catalizadores tradicionales, en términos de rendimiento y grado de desoxigenación [77, 79, 86, 99, 100]. Son varias las ventajas de utilizar metales nobles soportados. Entre ellas está la elevada capacidad que tienen de activar el hidrógeno y que, además, no requieren aporte de azufre en la alimentación. Por otro lado, son menos susceptibles a la desactivación por agua, se pueden emplear cargas metálicas hasta diez veces inferiores a las utilizadas en los catalizadores de sulfuros de metales de transición y, por las características de estos metales, se esperan tiempos de vida más largos [95].

Muchos investigadores han basado sus estudios en catalizadores de Rh, Ru, Pt o Pd, los cuales han dado buenos resultados en reacciones de hidrogenación [77, 79, 86, 99, 100]. Estudios recientes han mostrado una buena actividad para catalizadores de Ru, Pd y Pt, comparados con los catalizadores tradicionales de refinerías utilizados en hidrotratamiento de bio-aceite [101] y, particularmente, en la hidrodesoxigenación de dibenzofurano [77]. Ardiyanti y col. [102] estudiaron catalizadores monometálicos y bimetálicos de Rh, Ru, Pt y Pd soportados sobre óxido de zirconio para usarlos en reacciones de hidrotratamiento de bio-aceite ($T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=200\text{ bar}$). Tras comparar los resultados con los obtenidos bajo las mismas condiciones por un catalizador tradicional de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, observaron que todos los catalizadores basados en metales nobles mejoraban el rendimiento de éste último. Además se observó que, al contrario de lo que ocurre con los catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, aquellos basados en metales nobles apenas sufrieron lixiviación en la fase acuosa [86].

En la hidrogenación de fenol, tanto el paladio como el platino soportados sobre zeolitas mesoporosas ZSM-5 [79, 103] han mostrado interesantes resultados en términos de actividad de HDO. En otros trabajos se ha observado que ambos (Pd y Pt), presentan una actividad limitada en la desoxigenación para producir hidrocarburos, en comparación con catalizadores de Ru [68, 104]. Por otro lado, Wang y col. [68] observaron que el Pd tiene una capacidad de hidrogenación (HYD) superior a la mostrada por el Pt en la reacción de HDO de DBF.

En resumen, el empleo de metales nobles da lugar a catalizadores más prometedores para el hidropcesado de bio-aceite, en comparación con los sulfuros tradicionales de NiMo/CoMo soportados sobre gamma alúmina. La Tabla 1.5 muestra un resumen de algunos catalizadores basados en metales nobles que se han estudiado en la hidrodesoxigenación de biomasa pirolizada, así como otros datos de interés.

Tabla 1.5. Catalizadores basados en metales nobles.

Catalizador	Carga metal noble (%wt)	Reactor	P (bar)	T (°C)	Molécula modelo	Conversión (%)	Productos mayoritarios	Referencia
Ti _x Pd/SiO ₂	2	Lecho fijo	20	300	Guaiacol	100	Metoxiciclohexanol, ciclohexanol, ciclohexano	[105]
Pt/TiO ₂	4.8	Lecho fijo	20	350	Cresol	82	Ciclohexanol, 3-metil ciclohexanona, 3-metil ciclohexano	[106]
Ru/ZrO ₂ -La(OH) ₃	5	Batch	10	170	Guaiacol	100	Ciclohexanol, 2-metilciclohexanol, metano	[107]
Ru/CARF ^a	5	Batch	40	250	Guaiacol	97	Ciclohexanol, 2-metilciclohexanol	[108]
Ru/MWCNT ^b	5	Batch	40	270	Vainillina	100	4-metilciclohexanol, 4-propilciclohexanol, metilciclohexano	[108]
Pt/Al ₂ O ₃	1, 3, 5	Lecho fijo	29	225	Glicerol	90	Etanol, 1,2-propanodiol, dióxido de carbono	[109]
Rh/(SiO ₂ , Al ₂ O ₃)	3	Batch	40	250	Guaiacol	100	Ciclohexano	[110]
Ru/(SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	3	Batch	40	250	Guaiacol	100	Ciclohexano, ciclohexanol	[110]
Pd/C	5	Batch	60	130	Benzofenona	100	Difenilmetano	[111]
Pd/ZSM-5	5	Batch	60	130	Benzaldehido	99	Tolueno	[112]
Pd/OMC	9.8	Batch	10	250	Bencil fenil éter	93	Tolueno	[113]
Pd/C	5	Batch	50	200	Fenol	99	Ciclohexano	[70]

^aCARF: aerogel de carbono. ^bMWCNT: nanotubos de carbono con multiparedes.



Sin embargo, son varios los inconvenientes que plantean el uso de metales nobles como catalizadores en reacciones de hidrotratamiento de bio-aceite. Entre ellos está el elevado precio de estos metales y también, que requieren mayor aporte de hidrógeno durante la reacción. Por otro lado, los metales nobles pueden envenenarse fácilmente con pequeñas cantidades de compuestos de azufre presentes en el bio-aceite, aunque como se ha comentado anteriormente, el porcentaje de azufre en los bio-aceites es mínimo.

A pesar de las desventajas, sobre todo económicas, que se asocian al uso de metales nobles como fases activas en catalizadores soportados, se podrían enumerar varias razones, aparte de las ya mencionadas, por las cuales el uso como fases activas de Pd o Pt es favorable. Cabe destacar que estos metales nobles no son en absoluto susceptibles a la oxidación por el O₂ atmosférico, mientras que otros metales activos pueden volverse susceptibles, lo que lleva a su desactivación. Otro hecho a considerar es que los metales nobles se pueden dispersar mucho más fácilmente en partículas a escala nanométrica que la mayoría de metales de transición. También, la porosidad del Pd o el Pt es mucho más sensible a la adsorción de H₂. Los electrones presentes en la subcapa *d* llena (estando más expuestos) hacen que la adsorción disociativa de H₂/O₂ sea algo más fácil. Y por último, las reacciones con metales nobles pueden darse en condiciones mucho más suaves que empleando otro tipo de metales, lo cual implica un menor coste de producción.

1.6.3. Otros catalizadores.

La hidrogenación catalítica selectiva de bio-aceite procedente de la biomasa pirolizada también se puede llevar a cabo utilizando catalizadores basados en metales no nobles, generalmente, metales de transición, debido a su bajo precio y a que disponen de electrones en la capa *d* que pueden facilitar la adsorción de H₂/O₂. Consecuentemente, los metales de transición forman compuestos con estados de oxidación variables. Así, estos metales pueden ceder sus electrones más externos o almacenarlos para las especies químicas que se transforman sobre la superficie catalítica.

Los metales de transición se emplean frecuentemente en forma de óxidos, carburos, nitruros o fosfuros. Entre los metales más estudiados por su alta capacidad de reducción se encuentran el níquel, el cobalto, el hierro, el cobre, el molibdeno, el vanadio o el wolframio, entre otros. La Tabla 1.6 muestra un breve resumen de algunos de los catalizadores basados en metales no nobles que se han usado en procesos de HDO de biomasa pirolizada. Las especulaciones mecanicistas para este tipo de sistemas indican que, al igual que ocurría con los metales nobles, los catalizadores deben ser bifuncionales para obtener mejores rendimientos y selectividades.

El níquel es uno de los metales de transición no nobles más estudiado en procesos de HDO. Investigadores como Mortensen y col. han estudiado una gran cantidad de catalizadores basados en metales no nobles, de lo que cabe destacar que los que obtuvieron los mejores resultados en la reacción de HDO de fenol fueron los de níquel [104]. V.O.O. Gonçalves y col. estudiaron catalizadores de Ni y Ni₂P soportados sobre SiO₂ y ZrO₂ [114], observando que el fosfuro de níquel obtuvo mejor rendimiento que el níquel metálico en la reacción de HDO de m-cresol (40 bar, 340 °C). Por otro lado, Olcese y col. [115], comparando la actividad de un catalizador de Fe con otro de Co, encontraron que el Fe/SiO₂ mostró una buena selectividad hacia hidrocarburos aromáticos en la reacción de HDO de guaiacol, sin embargo no exhibió actividad en la hidrogenación del anillo aromático.

Tabla 1.6. Catalizadores basados en metales no nobles.

Catalizador	Carga metal (%wt)	Reactor	P (bar)	T (°C)	Molécula modelo	Conversión (%)	Productos mayoritarios	Referencia
Ni ₂ P/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	8.8	Lecho fijo	30	300-450	Benzofurano	95	Etilciclohexano, metilciclohexano, etilbenceno	[116]
Ni ₂ P/Al-SBA-15	10	Batch	40	220	Fenol	100	Ciclohexano	[117]
Co ₂ P/Al-SBA-15	10	Batch	40	220	Fenol	83	Ciclohexanol, ciclohexano	[117]
MoP/Al-SBA-15	10	Batch	40	220	Fenol	20	Benceno, ciclohexanona, ciclohexano	[117]
Ni/Al-MCM-41	10	Lecho fijo	1	400	Guaiacol	100	Metano	[118]
Co/Al-MCM-41	10	Lecho fijo	1	400	Guaiacol	100	Metano, fenol, benceno	[118]
MoO ₃	-	Lecho fijo	1	320	Guaiacol	98	Anisol, benceno, fenol, tolueno	[119]
Fe/SiO ₂	5	Continuo	1	300	m-cresol	9	Tolueno	[120]
Fe/SiO ₂	17	Continuo	1	400	Guaiacol	74	Tolueno, xileno, benceno	[115]
Ni ₂ P/SiO ₂	2.5 - 10	Lecho fijo	30	300	Dibenzofurano	99	Biciclohexano, 2-fenil ciclohexanol	[67]
Ni/ZrO ₂ , SiO ₂	36.5	Batch	170	320	Guaiacol	85	Ciclohexano	[121]
Co/HZSM-5	18.7	Batch	50	250	Fenol	100	Ciclohexano	[122]
Mo ₂ C/TiO ₂	15	Lecho fijo	25	350	Fenol	65	Biciclohexano	[49]
MoP/SiO ₂	15	Continuo	15	300	Anisol	18	Benceno, ciclohexano	[123]
Co ₂ P/SiO ₂	8.6	Lecho fijo	1	300	Guaiacol	70	Fenol, benceno	[76]
CoP/SiO ₂	5	Lecho fijo	30	275	Dibenzofurano	80	Biciclohexano, THDBF	[72]
FeP/SiO ₂	15	Lecho fijo	15	275	Fenol	95	Ciclohexano	[124]

Dentro de los metales de transición, los carburos y nitruros metálicos de molibdeno han demostrado ser buenos materiales en reacciones de hidrogenación y desoxigenación [125]. Un reciente estudio sobre catalizadores basados en carburos, nitruros, fosfuros y óxidos de molibdeno soportados sobre óxido de titanio, reveló que el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$ fue el más activo en la reacción de HDO de fenol, presentando una elevada selectividad hacia benceno [49]. En línea con esta investigación, Shetty y col. [126] evaluaron la actividad del MoO_3 soportado sobre SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y CeO_2 en la reacción de hidrodeseoxigenación en fase vapor de m-cresol. Estos autores concluyeron que los catalizadores más activos son aquellos que tienen mayor proporción de especies Mo^{5+} y Mo^{3+} en el MoO_3 , empleando como soportes TiO_2 y ZrO_2 . Por contra, una alta proporción de especies de Mo^{6+} parece ser perjudicial para la capacidad de hidrodeseoxigenación del MoO_3 . Recientemente, Román Leshkov y col. resaltaron la elevada actividad mostrada por el MoO_3 en condiciones de operación suaves (1 bar, 300 °C), presentando además alta selectividad hacia productos de desoxigenación directa sin saturación previa de los anillos aromáticos. El catalizador MoO_3 mostró alta tolerancia a la formación de coque en su superficie y además, se puede regenerar fácilmente mediante calcinación sin observarse pérdida de actividad. Descubrieron también que el catalizador se desactivaba gradualmente debido a la formación de Mo(IV) , que resultó inactivo tras la reducción. En un estudio posterior observaron que las especies de Mo(V) en la superficie del catalizador actúan como sitios ácidos de Lewis, lo que debilita el enlace C-O tras la adsorción de la molécula en el sitio activo [127]. Por tanto, la influencia del molibdeno en reacciones de HDO parece producir un aumento de la selectividad hacia productos desoxigenados. Estos estudios sugieren que los materiales basados en molibdeno tienen propiedades únicas que los hacen adecuados para ser usados como catalizadores de HDO.

Los mayores inconvenientes de emplear metales de transición no nobles surgen en la necesidad de tener que reducir los catalizadores para que éstos dispongan del poder reductor necesario para desoxigenar a las moléculas oxigenadas del bio-aceite. A pesar de haber demostrado tener buenos rendimientos en reacciones de HDO de bio-aceite, estos metales de transición se oxidan con facilidad por lo que necesitan ser reactivados para seguir funcionando con garantías. Por otro lado, los metales de

transición más empleados en las investigaciones suelen extraerse de sulfuros (Ni, Fe, Co, Cu) y arseniuros (Co), con los costes medioambientales que puedan derivar de dichas extracciones.

1.6.4. Catalizadores bimetálicos.

Dado el inconveniente económico que supone el empleo de metales nobles, una forma de disminuir costes consiste en sintetizar catalizadores bimetálicos de metales nobles y metales no nobles, como los metales de transición, empleando una mínima cantidad de metal noble, de forma que se pueden lograr buenos resultados catalíticos en reacciones de HDO [37, 96, 128]. Los catalizadores bimetálicos ofrecen propiedades diferentes respecto a los monometálicos [129]. La influencia del segundo metal sobre la actividad y selectividad depende sobre todo de la naturaleza de las interacciones "metal-metal" y "metal-soporte", las cuales están íntimamente relacionadas con las técnicas de preparación utilizadas. Por ejemplo, Do y col. vieron cómo los catalizadores bimetálicos de NiPt y CoPt soportados sobre Al_2O_3 tuvieron mayor actividad y selectividad que el mismo catalizador monometálico de Pt en la reacción de HDO de m-cresol [130]. Esto es debido a que la incorporación del metal de transición genera sitios activos (ácidos) adicionales para la deshidratación del alcohol y, consecuentemente, da lugar a una mayor selectividad hacia hidrocarburos cíclicos saturados.

La investigación realizada por A. Robinson y col. [131] empleando catalizadores de PtMo (5% Pt) soportados sobre Al_2O_3 reveló que la presencia de molibdeno aumenta la selectividad hacia productos desoxigenados en la reacción con m-cresol (5 bar y 250 °C) comparado con el catalizador monometálico de Pt. En la Tabla 1.7 se muestra un resumen de algunos de los catalizadores bimetálicos que se han estudiado en los últimos años.

Tabla 1.7. Catalizadores bimetálicos.

Catalizador	Carga metal (%wt)	Reactor	P (bar)	T (°C)	Molécula modelo	Conversión (%)	Productos mayoritarios	Referencia
Pd-FeO _x /SiO ₂	5% Pd 2.5% Fe	Lecho fijo	60	450	Furano	100	2-metildecano	[132]
PtMo/Al ₂ O ₃	5% Pt 0.5% Mo	Lecho fijo	5	250	Cresol	95	Metilciclohexano, 3-metilciclohexanol	[131]
Pd-Zr/SiO ₂	8% Pd 4% Zr	Batch	79.9	240	Anhídrido maléico	94	γ-butirolactona	[133]
Ir-ReO _x /SiO ₂	4% Ir 2% Mo	Batch	80	120	Alcohol tetrahidrofur-furílico	-	1,5-pentanodiol	[134]
NiMoP/Al ₂ O ₃	3% Ni 16% Mo	Lecho fijo	70	340	Benzofurano	48	2-etilfenol, 2,3-dihidrobenzofurano	[69]
NiCu/(TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂)	15% Ni 5% Cu	Batch	100	260 270	Dibenzofurano	96	Biciclohexilo	[135]
NiRhP/SiO ₂	1.8% Ni 0.2% Rh	Lecho fijo	30	225	Dibenzofurano	99.8	Biciclohexano	[136]
NiIrP/SiO ₂	1.8% Ni 0.2% Ir	Lecho fijo	30	225	Dibenzofurano	82.8	Biciclohexano	[136]
PtMo/MWCNT ^a	5% Pt 2.5% Mo	Lecho fijo	24	300	Dihidrogenol	100	Propilciclohexano	[97]
PtNi/γ-Al ₂ O ₃	1.7% Pt 5% Ni	Lecho fijo	0.5	260	m-cresol	62.7	Metilciclohexano, tolueno	[130]
PtCo/γ-Al ₂ O ₃	1.7% Pt 5% Co	Lecho fijo	0.5	260	m-cresol	56.7	Metilciclohexano, tolueno	[130]

^aMWCNT: nanotubos de carbono con multiparedes.



1.7. Soportes de catalizadores de HDO.

La eficacia de un catalizador depende en gran medida del soporte utilizado para albergar la fase activa. Por ello, la elección del soporte es un factor clave en la conversión y selectividad del catalizador [151, 152]. Las propiedades del soporte son cruciales en el mecanismo de reacción y por tanto en la formación de los productos deseados. En función de las propiedades ácido-base del soporte, se pueden tener soportes ácidos, neutros y básicos (Figura 1.6). Las propiedades ácido-base de los soportes juegan un papel crítico en la actividad y selectividad del catalizador, de forma que un soporte con acidez fuerte guarda una estrecha relación con la formación de coque sobre la superficie del catalizador; la alta acidez puede promover el craqueo de alcanos, lo que resulta en una formación de coque [153]. Por otra parte, el empleo de soportes básicos como el CeO_2 [126, 135, 151, 154-156], el CaO [157, 158] o el MgO [89, 159-162], no ha captado mucha atención, y los trabajos publicados son escasos. A pesar de que este tipo de soportes tienen la gran ventaja de ofrecer una alta resistencia a la sinterización y a la desactivación por deposición de coque, tienen como hándicap una menor capacidad de conversión e hidrogenación que los soportes ácidos, debido a que para obtener conversiones aceptables en la reacción de HDO, se requieren temperaturas mayores de 350 °C y un enorme consumo de energía [89].

Por tanto, los soportes ácidos ofrecen conversiones mayores, aunque se desactivan con más facilidad. Debido a esto, es recomendable emplear soportes con una acidez de moderada a débil, de forma que se puedan obtener altas conversiones sin comprometer la actividad del catalizador en el tiempo. Entre los soportes que disponen de estas características se encuentran la sílice (SiO_2), la zirconia (ZrO_2), la titania (TiO_2) o las zeolitas tipo ZSM-5 entre otros, los cuales han ganado cierta importancia para ser usados en procesos de HDO [82, 86, 99, 126, 163, 164].

Respecto a los soportes neutros, cabe destacar los buenos resultados catalíticos que han logrado materiales como la SBA-15 o la SBA-16, por ejemplo [165, 166].

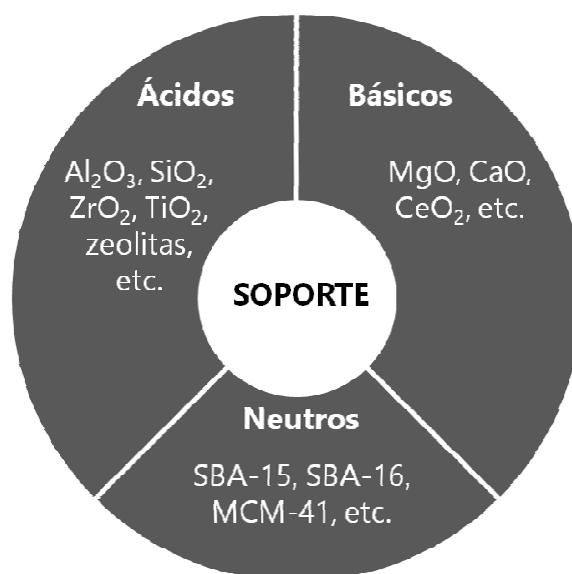


Figura 1.6. Clasificación de algunos soportes en función de la acidez.

Otro factor importante a tener en cuenta en la elección de un soporte es la porosidad y el área superficial. Por lo general, los soportes con estructura mesoporosa facilitan la difusión de las moléculas más grandes del bio-aceite, lo cual conduce a una mayor conversión. El efecto contrario sucede con los soportes microporosos, que al tener poros más pequeños conducen a conversiones menores. Los soportes mesoporosos suelen exhibir áreas superficiales elevadas, lo que hace que se logren altas dispersiones y fuertes interacciones de las especies metálicas en la superficie del soporte, de forma que los rendimientos catalíticos, por lo general, mejoran. Por tanto, en procesos de HDO es recomendable utilizar soportes mesoporosos que dispongan de alta área superficial.

Uno de los soportes más utilizados en reacciones de HDO ha sido la alúmina (Al_2O_3), empleada sobre todo con catalizadores tradicionales de sulfuro de Mo, Co y Ni [69, 109, 110, 167] debido a su gran área superficial, alta estabilidad térmica, facilidad para modificar su estructura y bajo coste. Sin embargo el mayor problema de la alúmina es que su acidez favorece la formación de coque, lo que da lugar a la desactivación del catalizador. Debido a esto se han estudiado multitud de soportes para ser utilizados en procesos de HDO, como por ejemplo la sílice (SiO_2) y los soportes

basados en sílice (MCM-41, SBA-15, PPH, etc.), carbón activo, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , zeolitas, etc.

La sílice es un soporte mesoporoso que ha sido muy utilizado en la HDO de bio-aceite. Ésta tiene un área superficial de unos $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y acidez moderada y además, es económica. El ZrO_2 , a pesar de tener un área superficial bastante inferior ($\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$) [168] a la de la sílice, tiene ciertas propiedades que le hacen ser un buen soporte. Por ejemplo, como portador da lugar a un único tipo de interacción entre la fase activa y el soporte, que se manifiesta tanto en la actividad catalítica como en la selectividad y además, químicamente es más inerte que otros soportes clásicos como la alúmina o la sílice [169]. Se ha comprobado que el soporte de zirconia ofrece naturaleza básica y ácida, de forma que la basicidad ayuda a reducir la formación de coque, y la acidez ayuda a conseguir la hidrogenación y desoxigenación de las moléculas del bio-aceite. Además tiene una buena estabilidad térmica, consigue mejor dispersión de los metales y tiene capacidad de almacenar oxígeno. De la titania sobresalen sus propiedades superficiales, su capacidad para dispersar la fase activa y la interacción que presenta con la misma. Aparte de estos óxidos, se pueden sintetizar soportes de óxidos mixtos que integren los aspectos más favorables de cada componente.

Por otro lado, es posible sintetizar materiales basados en sílice que dispongan de elevada área superficial y que tengan estructura mesoporosa ordenada y regular, lo que ayuda a la dispersión de la fase activa y a tener mayor área superficial de ésta. Con estas premisas en mente, los investigadores de Mobil descubrieron, en la década de los 90's, una familia de materiales denominados M41S, al que pertenecen los soportes MCM-41, MCM-48 y MCM-50. Estos materiales mesoporosos eran muy atractivos por sus propiedades, entre las cuales están una buena área superficial y una distribución uniforme del tamaño de poro. Desafortunadamente tienen baja estabilidad hidrotermal y baja actividad catalítica [170]. Por ello, en 1998 se sintetizó la SBA-15 [171], que tiene las ventajas del MCM-41 y además posee buena estabilidad hidrotermal. La SBA-15, que tiene áreas superficiales del orden de 600 a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, es una estructura de sílice con poros hexagonales interconectados entre sí, [171, 172], en la que, además, es

posible variar el tamaño de poro según convenga, así como funcionalizarla incorporando algún óxido metálico, como Al o Ti, por ejemplo [173].

Más recientemente se han empleado soportes laminares de hidróxidos dobles (LDH) y sus derivados de óxidos metálicos (DMO), los cuales son interesantes por su bajo coste y sus posibilidades de modificación [174]. Centrado en el estudio de materiales laminares, Jiménez-Jiménez y col. [175] desarrollaron un material con acidez moderada, basado en sílice y fosfato de zirconio (PPH), que presenta alta área superficial (450–600 m²/g) debido a las galerías de sílice que se generan entre las láminas de fosfatos, dando lugar a poros regulares con diámetros en el rango del mesoporo [176]. Este soporte ha mostrado buenos resultados en reacciones de HDO empleando fases activas de Pd-Nb [37] o Ru [177].

1.8. Resumen.

Todo lo mencionado a lo largo de este capítulo pone de manifiesto la urgente necesidad de desarrollar nuevos procesos de obtención de energía a partir de fuentes renovables. Focalizando el problema hacia el empleo de combustibles procedentes de la biomasa pirolizada, la comunidad investigadora se centra en mejorar las propiedades de éstos. Una de las propiedades a mejorar es el elevado contenido en oxígeno, de forma que la eliminación del oxígeno ha centrado gran parte de la atención investigadora. El diseño y estudio de nuevos catalizadores que sean capaces de desoxigenar el bio-combustible supone un amplísimo campo de investigación, donde multitud de científicos están invirtiendo un enorme esfuerzo.

Siguiendo esta idea, la investigación desarrollada en esta tesis doctoral consistirá en el diseño y estudio de catalizadores sólidos bifuncionales soportados y su empleo en procesos de HDO. Expuestas las ventajas e inconvenientes, tanto de los catalizadores basados en metales nobles como de aquellos basados en metales no nobles, se propuso aprovechar las ventajas catalíticas de ambos grupos de metales, por lo que se sintetizaron varias familias de catalizadores empleando platino y paladio como metales nobles y molibdeno como metal no noble, dadas sus buenas características en reacciones de HDO. Como soporte se han utilizado varios tipos con

diferentes propiedades texturales y ácidas. Así se ha empleado una sílice comercial, una sílice mesoporosa tipo SBA-15 pura y otra dopada con zirconio, así como heteroestructuras de fosfato de zirconio laminares pilareados con sílice (PPH), dadas las excelentes propiedades que el zirconio otorga tanto al soporte como a la fase activa.

En este sentido, el capítulo 4 aborda la familia de catalizadores de Pt, PtMo, Pd y PdMo soportados sobre sílice comercial; el capítulo 5 se centra en el estudio de catalizadores monometálicos de Pt y Pd soportados sobre PPH; el capítulo 6, catalizadores PtMo y PdMo soportados sobre PPH; y finalmente, el capítulo 7 detalla el estudio de catalizadores Pt y PtMo soportados sobre SBA-15 y Zr-SBA-15.

Referencias.

- [1] T.R. Anderson, E. Hawkins, P.D. Jones, *Endeavour* 40 (2016) 178-187.
- [2] S. Sherwood, *Physics Today* 64 (2011) 39-44.
- [3] R. Revelle, H.E. Suess, *Tellus* 9 (1957) 18-27.
- [4] S. Manabe, R.T. Wetherald, *Journal of the Atmospheric Sciences* 24 (1967) 241-259.
- [5] D.P.R. Ehrlich, (1968).
- [6] *N.A.O. Sciences*, (1979) 34.
- [7] R. Vazquez-Duhalt, *Science of The Total Environment* 79 (1989) 1-23.
- [8] *J.d. Estado*, BOE 65 (1989) 7462.
- [9] B.S. Sosa, A. Porta, J.E. Colman Lerner, R. Banda Noriega, L. Massolo, *Atmospheric Environment* 160 (2017) 27-35.
- [10] J.M. Ellison, R.E. Waller, *Environmental Research* 16 (1978) 302-325.
- [11] A. Strand, Ø. Hov, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 1291-1303.
- [12] R.R. Buchholz, C. Paton-Walsh, D.W.T. Griffith, D. Kubistin, C. Caldow, J.A. Fisher, N.M. Deutscher, G. Kettlewell, M. Riggenbach, R. Macatangay, P.B. Krummel, R.L. Langenfelds, *Atmospheric Environment* 126 (2016) 274-289.
- [13] K. Sartelet, S. Zhu, S. Moukhtar, M. André, J.M. André, V. Gros, O. Favez, A. Brasseur, M. Redaelli, *Atmospheric Environment* 180 (2018) 126-137.
- [14] P.S. Monks, A.T. Archibald, A. Colette, O. Cooper, M. Coyle, R. Derwent, D. Fowler, C. Granier, K.S. Law, G.E. Mills, D.S. Stevenson, O. Tarasova, V. Thouret, E. von Schneidemesser, R. Sommariva, O. Wild, M.L. Williams, *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015) 8889-8973.
- [15] A. Waheed, X. Li, M. Tan, L. Bao, J. Liu, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Li, *Aerosol Science and Technology* 45 (2011) 163-171.
- [16] W. Yue, X. Li, J. Liu, Y. Li, G. Zhang, Y. Li, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 274 (2008) 115-121.
- [17] A.D. Matthias, (2004) 163-181.
- [18] B. Saboori, M. Sapri, M. bin Baba, *Energy* 66 (2014) 150-161.
- [19] V.I. Bepalov, O.S. Gurova, N.S. Samarskaya, *Procedia Engineering* 150 (2016) 2019-2024.
- [20] C. Liu, H. Wang, A.M. Karim, J. Sun, Y. Wang, *Chemical Society reviews* (2014).
- [21] S. Farhad, M. Saffar-Avval, M. Younessi-Sinaki, *International Journal of Energy Research* 32 (2008) 1-11.
- [22] V.S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M.Z. Memon, N. Shah, E.J. Anthony, P.S. Fennell, *Energy & Environmental Science* 9 (2016) 2939-2977.

- [23] I. Kralova, J. Sjöblom, *Journal of Dispersion Science and Technology* 31 (2010) 409-425.
- [24] I. Dincer, *Energy Sources* 23 (2001) 83-92.
- [25] S. Bilgen, K. Kaygusuz, A. Sari, *Energy Sources* 26 (2004) 1119-1129.
- [26] I.B. Fridleifsson, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 5 (2001) 299-312.
- [27] C. Yin, *Bioresource technology* 120 (2012) 273-284.
- [28] S. Heidenreich, P.U. Foscolo, *Progress in Energy and Combustion Science* 46 (2015) 72-95.
- [29] A. Demirbas, *Energy Sources* 26 (2004) 715-730.
- [30] W.L.B.C.M.S.A. Hubbard, *Sustainable Forestry for Bioenergy and Bio-based Products* (2007).
- [31] R.H. Atalla, (1983) 59-77.
- [32] N.S. Thompson, (1983) 101-119.
- [33] D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, S. Jeelani, *Journal of Materials Research and Technology* 4 (2015) 26-32.
- [34] F. Shafizadeh, (1983) 415-438.
- [35] S. Xiu, A. Shahbazi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 4406-4414.
- [36] A. Bridgwater, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 1-73.
- [37] A. Infantes-Molina, E. Moretti, E. Segovia, A. Lenarda, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Today* 277 (2016) 143-151.
- [38] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, *Organic Geochemistry* 30 (1999) 1479-1493.
- [39] M.J.C. van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasinski, *Biomass and Bioenergy* (2011).
- [40] P.T. Williams, S. Besler, *Renewable Energy* 7 (1996) 233-250.
- [41] A.V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy* 38 (2012) 68-94.
- [42] M.J. Antal, K. Mochidzuki, L.S. Paredes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 3690-3699.
- [43] R.C. Brown, *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power* (2011) 47-77.
- [44] A. Funke, F. Ziegler, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4 (2010) 160-177.
- [45] W. Yan, J.T. Hastings, T.C. Acharjee, C.J. Coronella, V.R. Vásquez, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4738-4742.
- [46] N.Q. Alain A. Vertes, Hideaki Yukawa, Hans P. Blasche, *Biomass liquefaction and gasification. Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries* (2010) 91-122.
- [47] M.J. Antal, S.G. Allen, D. Schulman, X. Xu, R.J. Divilio, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 4040-4053.

- [48] H.H. Zengli Zhao, Chuangzhi Wu, Haibin Li, Yong Chen, *Eng. Life Sci.* 5 (2001) 197-199.
- [49] S. Boulloussa-Eiras, R. Lødeng, H. Bergem, M. Stöcker, L. Hannevold, E.A. Blekkan, *Catalysis Today* 223 (2014) 44-53.
- [50] J. Peng, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, *Energy & Fuels* 22 (2008) 3489-3492.
- [51] Y. Tang, W. Yu, L. Mo, H. Lou, X. Zheng, *Energy & Fuels* 22 (2008) 3484-3488.
- [52] C.A. Mullen, A.A. Boateng, *Energy & Fuels* 22 (2008) 2104-2109.
- [53] H.S. Heo, H.J. Park, Y.K. Park, C. Ryu, D.J. Suh, Y.W. Suh, J.H. Yim, S.S. Kim, *Bioresource technology* 101 Suppl 1 (2010) S91-96.
- [54] A.N. Kay Lup, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *Applied Catalysis A: General* 541 (2017) 87-106.
- [55] E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 147-190.
- [56] S. Czernik, A.V. Bridgwater, *Energy & Fuels* 18 (2004) 590-598.
- [57] S. Echeandia, P.L. Arias, V.L. Barrio, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 1-12.
- [58] S. Echeandia, B. Pawelec, V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Fuel* 117 (2014) 1061-1073.
- [59] Y. Han, D.N. McIlroy, A.G. McDonald, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 117 (2016) 94-105.
- [60] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma, R. Dong, *Catalysts* 7 (2017) 169.
- [61] O. Onay, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 523-531.
- [62] A. Oasmaa, Y. Solantausta, V. Arpiainen, E. Kuoppala, K. Sipilä, *Energy & Fuels* 24 (2010) 1380-1388.
- [63] Q. Lu, X.-l. Yang, X.-f. Zhu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 191-198.
- [64] M.E. Boucher, A. Chaala, H. Pakdel, C. Roy, *Biomass and Bioenergy* 19 (2000) 351-361.
- [65] M. Patel, A. Kumar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016) 1293-1307.
- [66] H. Shafaghat, P.S. Rezaei, W.M. Ashri Wan Daud, *RSC Advances* 5 (2015) 103999-104042.
- [67] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S.T. Oyama, *Applied Catalysis B: Environmental* 136-137 (2013) 140-149.
- [68] L. Wang, M. Zhang, M. Zhang, G. Sha, C. Liang, *Energy & Fuels* 27 (2013) 2209-2217.
- [69] Y. Romero, F. Richard, Y. Renème, S. Brunet, *Applied Catalysis A: General* 353 (2009) 46-53.

- [70] C. Zhao, J. He, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis* 280 (2011) 8-16.
- [71] D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Catalysis Today* 257 (2015) 185-199.
- [72] E. Rodríguez-Aguado, A. Infantes-Molina, J.A. Cecilia, D. Ballesteros-Plata, R. López-Olmo, E. Rodríguez-Castellón, *Topics in Catalysis* 60 (2017) 1094-1107.
- [73] T.M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J.M. Coronado, D.P. Serrano, P. Pizarro, *Catalysis Today* 243 (2015) 163-172.
- [74] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 239-245.
- [75] T.-S. Nguyen, D. Laurenti, P. Afanasiev, Z. Konuspayeva, L. Piccolo, *Journal of Catalysis* 344 (2016) 136-140.
- [76] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 305-310.
- [77] H.W. Lee, B.R. Jun, H. Kim, D.H. Kim, J.-K. Jeon, S.H. Park, C.H. Ko, T.-W. Kim, Y.-K. Park, *Energy* 81 (2015) 33-40.
- [78] P. Dong, G.-p. Lu, C. Cai, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 1605-1609.
- [79] Y. Wang, Y. Fang, T. He, H. Hu, J. Wu, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1201-1205.
- [80] L. Wang, H. Wan, S. Jin, X. Chen, C. Li, C. Liang, *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 465-474.
- [81] L. Cervený, *Catalytic hydrogenation*, Chapter 6. Ed. Elsevier (1988).
- [82] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 1-19.
- [83] E. Furimsky, *Catalysis Today* 52 (1999) 381-495.
- [84] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, *Applied Catalysis* 73 (1991) 55-63.
- [85] G. de la Puente, A. Gil, J.J. Pis, P. Grange, *Langmuir* 15 (1999) 5800-5806.
- [86] A.R. Ardiyanti, A. Gutierrez, M.L. Honkela, A.O.I. Krause, H.J. Heeres, *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 56-66.
- [87] B. Yoosuk, D. Tumnantong, P. Prasassarakich, *Chemical Engineering Science* 79 (2012) 1-7.
- [88] B. Yoosuk, D. Tumnantong, P. Prasassarakich, *Fuel* 91 (2012) 246-252.
- [89] Y. Yang, A. Gilbert, C. Xu, *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 242-249.
- [90] C.V. Loricera, B. Pawelec, A. Infantes-Molina, M.C. Álvarez-Galván, R. Huirache-Acuña, R. Nava, J.L.G. Fierro, *Catalysis Today* 172 (2011) 103-110.
- [91] M. Badawi, J.F. Paul, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, A. Popov, E. Kondratieva, J.P. Gilson, L. Maríey, A. Travert, F. Maugé, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* 68 (2013) 829-840.

- [92] R. Wandas, Surygata, J., Sliwka, E., Fuel 75 (1996) 687-694.
- [93] E.-M. Ryymin, M.L. Honkela, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause, Applied Catalysis A: General 389 (2010) 114-121.
- [94] S. Phimsen, W. Kiatkittipong, H. Yamada, T. Tagawa, K. Kiatkittipong, N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Energy Conversion and Management 151 (2017) 324-333.
- [95] D.A. Ruddy, J.A. Schaidle, J.R. Ferrell Iii, J. Wang, L. Moens, J.E. Hensley, Green Chem. 16 (2014) 454-490.
- [96] P. Dong, G.-p. Lu, C. Cai, New J. Chem. 40 (2016) 1605-1609.
- [97] S.L. Yohe, H.J. Choudhari, D.D. Mehta, P.J. Dietrich, M.D. Detwiler, C.M. Akatay, E.A. Stach, J.T. Miller, W.N. Delgass, R. Agrawal, F.H. Ribeiro, Journal of Catalysis 344 (2016) 535-552.
- [98] Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, Bioresource technology 124 (2012) 470-477.
- [99] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, Catalysis Today 147 (2009) 239-246.
- [100] L. Wang, C. Li, S. Jin, W. Li, C. Liang, Catalysis Letters 144 (2014) 809-816.
- [101] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009) 10324-10334.
- [102] A.R. Ardiyanti, University of Groningen (2013) 68-93.
- [103] L. Wang, M. Zhang, M. Zhang, G. Sha, C. Liang, Energy Fuels 27 (2013) 2209-2217.
- [104] P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, A.D. Jensen, ACS Catalysis 3 (2013) 1774-1785.
- [105] M. Lu, J. Zhu, M. Li, Y. Shan, M. He, C. Song, Energy & Fuels 30 (2016) 6671-6676.
- [106] M.B. Griffin, G.A. Ferguson, D.A. Ruddy, M.J. Bidy, G.T. Beckham, J.A. Schaidle, ACS Catalysis 6 (2016) 2715-2727.
- [107] G.-Y. Xu, J.-H. Guo, Y.-C. Qu, Y. Zhang, Y. Fu, Q.-X. Guo, Green Chemistry 18 (2016) 5510-5517.
- [108] A.A. Dwiatmoko, L. Zhou, I. Kim, J.-W. Choi, D.J. Suh, J.-M. Ha, Catalysis Today 265 (2016) 192-198.
- [109] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou, J.A. Lercher, Journal of Catalysis 269 (2010) 411-420.
- [110] C.R. Lee, J.S. Yoon, Y.-W. Suh, J.-W. Choi, J.-M. Ha, D.J. Suh, Y.-K. Park, Catalysis Communications 17 (2012) 54-58.
- [111] M. Bejblova, P. Zámotný, L. Červený, J. Čejka, Applied Catalysis A: General 296 (2005) 169-175.

- [112] D. Procházková, P. Zámotný, M. Bejblova, L. Červený, J. Čejka, *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 56-64.
- [113] J.K. Kim, J.K. Lee, K.H. Kang, J.C. Song, I.K. Song, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 142-149.
- [114] V.O.O. Gonçalves, P.M. de Souza, T. Cabioc'h, V.T. da Silva, F.B. Noronha, F. Richard, *Applied Catalysis B: Environmental* 219 (2017) 619-628.
- [115] R.N. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, *Applied Catalysis B: Environmental* 115-116 (2012) 63-73.
- [116] H. Song, J. Gong, H.-L. Song, F. Li, J. Zhang, Y.-G. Chen, *Catalysis Communications* 85 (2016) 1-4.
- [117] A. Berenguer, T.M. Sankaranarayanan, G. Gómez, I. Moreno, J.M. Coronado, P. Pizarro, D.P. Serrano, *Green Chemistry* 18 (2016) 1938-1951.
- [118] N.T.T. Tran, Y. Uemura, A. Ramli, *Procedia Engineering* 148 (2016) 1252-1258.
- [119] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2660-2669.
- [120] L. Nie, P.M. de Souza, F.B. Noronha, W. An, T. Sooknoi, D.E. Resasco, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 388-389 (2014) 47-55.
- [121] M.V. Bykova, D.Y. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Y. Lebedev, V.A. Yakovlev, *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114 (2012) 296-307.
- [122] T.M. Huynh, U. Armbruster, M.-M. Pohl, M. Schneider, J. Radnik, D.-L. Hoang, B.M.Q. Phan, D.A. Nguyen, A. Martin, *ChemCatChem* 6 (2014) 1940-1951.
- [123] K. Li, R. Wang, J. Chen, *Energy & Fuels* 25 (2011) 854-863.
- [124] E. Rodríguez-Aguado, A. Infantes-Molina, D. Ballesteros-Plata, J.F. Marco, E. Moretti, E. Finocchio, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Today* (2018).
- [125] E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 1-28.
- [126] M. Shetty, K. Murugappan, T. Prasomsri, W.H. Green, Y. Román-Leshkov, *Journal of Catalysis* 331 (2015) 86-97.
- [127] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 2660.
- [128] I. Halasz, A. Brenner, M. Shelef, *Applied Catalysis B: Environmental* 2 (1993) 131-146.
- [129] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Chemical Society reviews* 41 (2012) 8075-8098.
- [130] P.T.M. Do, A.J. Foster, J. Chen, R.F. Lobo, *Green Chemistry* 14 (2012) 1388.
- [131] A. Robinson, G.A. Ferguson, J.R. Gallagher, S. Cheah, G.T. Beckham, J.A. Schaidle, J.E. Hensley, J.W. Medlin, *ACS Catalysis* 6 (2016) 4356-4368.
- [132] J. Yang, S. Li, L. Zhang, X. Liu, J. Wang, X. Pan, N. Li, A. Wang, Y. Cong, X. Wang, T. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017) 266-277.

- [133] H. Jeong, T. Hwan Kim, K. Ill Kim, S. Haeng Cho, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 497-503.
- [134] K. Chen, K. Mori, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Journal of Catalysis* 294 (2012) 171-183.
- [135] M.M. Ambursa, T.H. Ali, H.V. Lee, P. Sudarsanam, S.K. Bhargava, S.B.A. Hamid, *Fuel* 180 (2016) 767-776.
- [136] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, J. Sanmartín-Donoso, E. Rodríguez-Aguado, D. Ballesteros-Plata, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 7323-7333.
- [137] C.H. Bartholomew, *Applied Catalysis A* 212 (2001) 17-60.
- [138] B.D. Etienne Laurent *Applied Catalysis A: General* 109 (1994) 97-115.
- [139] J. Wildschut, J. Arentz, C.B. Rasrendra, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28 (2009) 450-460.
- [140] W. Baldauf, U. Balfanz, M. Rupp, *Biomass and Bioenergy* 7 (1994) 237-244.
- [141] S.B. Gevert, M. Eriksson, P. Eriksson, F.E. Massoth, *Applied Catalysis A: General* 117 (1994) 151-162.
- [142] E. Laurent, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* 109 (1994) 77-96.
- [143] C. Zhao, S. Kasakov, J. He, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis* 296 (2012) 12-23.
- [144] X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, Y. Yu, L. Chen, *Bioresource technology* 134 (2013) 73-80.
- [145] J.G. Dickinson, P.E. Savage, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 388-389 (2014) 56-65.
- [146] S.G. Wettstein, J.Q. Bond, D.M. Alonso, H.N. Pham, A.K. Datye, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118 (2012) 321-329.
- [147] T.U.O. California, Davis and Berkeley (2010) https://www.arb.ca.gov/fuels/multimedia/RenewableDieselTierI_Dftfinal.pdf.
- [148] P. Dufresne, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 67-75.
- [149] R. Kelling, G. Kolios, C. Tellaeché, U. Wegerle, V.M. Zahn, A. Seidel-Morgenstern, *Chemical Engineering Science* 83 (2012) 138-148.
- [150] N.T.T. Tran, Y. Uemura, S. Chowdhury, A. Ramli, *Applied Catalysis A: General* 512 (2016) 93-100.
- [151] H. Shi, J. Chen, Y. Yang, S. Tian, *Fuel Processing Technology* 118 (2014) 161-170.
- [152] H. Wang, S. Yan, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, *Fuel* 111 (2013) 81-87.
- [153] B. Peng, Y. Yao, C. Zhao, J.A. Lercher, *Angewandte Chemie* 51 (2012) 2072-2075.
- [154] B. Sarkar, C. Pendem, L.N.S. Konathala, T. Sasaki, R. Bal, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18398-18404.
- [155] T.E. James, S.L. Hemmingson, C.T. Campbell, *ACS Catalysis* 5 (2015) 5673-5678.

- [156] E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, R. Loe, M. Crocker, *Catalysis Today* 258 (2015) 284-293.
- [157] M.J. Romero, A. Pizzi, G. Toscano, G. Busca, B. Bosio, E. Arato, *Waste management* 47 (2016) 62-68.
- [158] Y. Lin, C. Zhang, M. Zhang, J. Zhang, *Energy & Fuels* 24 (2010) 5686-5695.
- [159] B. Puértolas, T.C. Keller, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Applied Catalysis B: Environmental* 184 (2016) 77-86.
- [160] R. Mahadevan, R. Shakya, S. Neupane, S. Adhikari, *Energy & Fuels* 29 (2015) 841-848.
- [161] K. Sato, K. Fujimoto, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1697-1701.
- [162] T.C. Keller, E.G. Rodrigues, J. Perez-Ramirez, *ChemSusChem* 7 (2014) 1729-1738.
- [163] A.R. Ardiyanti, S.A. Khromova, R.H. Venderbosch, V.A. Yakovlev, I.V. Melián-Cabrera, H.J. Heeres, *Applied Catalysis A: General* 449 (2012) 121-130.
- [164] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 246-255.
- [165] R. Nava, R.A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Catalysis Today* 127 (2007) 70-84.
- [166] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 154-167.
- [167] D.C. Elliott, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1792-1815.
- [168] P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis* 57 (1990) 127-148.
- [169] P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis* 71 (1991) 363-391.
- [170] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 9739-9744.
- [171] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [172] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024-6036.
- [173] Z. Luan, E.M. Maes, P.A.W. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 3680-3686.
- [174] K. Yan, Y. Liu, Y. Lu, J. Chai, L. Sun, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1622-1645.
- [175] J. Jiménez-Jiménez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.J. Jones, J. Rozière, *Advanced Materials* 10 (1998) 812-815.
- [176] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D.E. Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 3466.

[177] D. Eliche-Quesada, M.I. Macías-Ortiz, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 41-48.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 2

Objetivos



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

2.1. Objetivos.

La biomasa, y particularmente la de tipo lignocelulósica que proviene de residuos agrícolas y forestales, no compite con el uso de la tierra para otros cultivos o para la producción de alimentos. Se presenta por tanto como una alternativa para la producción de combustibles, productos químicos y sus derivados obtenidos mediante procesos en la industria petroquímica. En la actualidad los métodos de transformación de materias primas renovables para la obtención de hidrocarburos y otros productos químicos de interés resultan, en general, más costosos que los procesos convencionales, haciendo que no sean competitivos frente a sus análogos derivados del petróleo.

Debido a esto, existe un importante desafío ante el desarrollo de nuevas rutas catalíticas que transformen la biomasa y sus derivados en combustibles y productos químicos a través de procesos sostenibles y económicamente viables. El empleo de catalizadores heterogéneos podría llevar a la obtención de productos químicos de forma más eficiente, disminuyendo así los costes operativos y minimizando las posteriores etapas de separación.

En este sentido, el objetivo principal de esta tesis doctoral consiste en desarrollar catalizadores y procesos catalíticos que permitan llevar a cabo reacciones de transformación de derivados de la biomasa ricos en lignina en productos químicos de interés industrial.

Como objetivos específicos de este trabajo se plantean los siguientes:

- Preparar catalizadores bifuncionales basados en metales nobles, concretamente Pt y Pd, e incorporar Mo y/o un soporte ácido para conseguir la bifuncionalidad requerida.
- Sintetizar una familia de soportes de distinta naturaleza ácida y textural a los que posteriormente se les incorporará la fase activa

para evaluar la influencia de dichas propiedades en el comportamiento catalítico de los catalizadores resultantes.

- Caracterizar cada uno de los soportes y catalizadores sintetizados mediante diversas técnicas experimentales para poder determinar la influencia que pueda tener el soporte y los metales sobre las propiedades texturales, estructurales y ácidas de los mismos.
- Estudiar la actividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de hidroximetilación de una molécula representativa de los compuestos oxigenados presentes en el bio-aceite como es el dibenzofurano (DBF).
- Discernir la influencia del soporte, de la fase activa, así como de la temperatura y de la presión en la actividad catalítica en la reacción de HDO de DBF con los catalizadores sintetizados, y establecer una correlación con las propiedades texturales y estructurales de los mismos.

Capítulo 3

Material y métodos



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Resumen.

En el presente capítulo se describirá la metodología empleada en la síntesis de los diferentes soportes así como de los precursores catalíticos. Además se añaden varias tablas donde se especifican los reactivos, gases y disolventes utilizados a lo largo de esta tesis. También se hace una breve descripción de las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras sintetizadas.

3.1. Materiales.

3.1.1. Reactivos y gases empleados.

En el presente trabajo se emplearon varios tipos de soportes catalíticos. En primer lugar, se usó una sílice comercial (Silica-Fumed) que fue utilizada sin tratamiento previo alguno. El resto de los soportes (PPH, SBA-15 y ZrSBA-15) fueron sintetizados en el laboratorio, como se describirá más adelante. Los reactivos químicos empleados en la síntesis y preparación de los soportes estudiados se recogen en la Tabla 3.1.

Los soportes se impregnaron con sales precursoras de Pd, Pt y Mo para obtener los respectivos catalizadores, tanto monometálicos como bimetálicos. Las sales precursoras empleadas en la impregnación de los soportes se muestran en la Tabla 3.2.

Los productos empleados en la reacción de hidrogenación de dibenzofurano se muestran en la Tabla 3.3.

En cuanto a los gases empleados durante la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores, así como en los ensayos catalíticos, se recogen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.1. Reactivos químicos utilizados en la síntesis de los soportes.

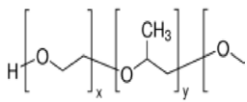
Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
N-PROPÓXIDO DE ZIRCONIO (IV)	$Zr[O(CH_2)_2CH_3]_4$	70	Alfa Aesar
1-HEXADELAMINA	$CH_3(CH_2)_{15}NH_2$	90	Sigma-Aldrich
TETRAETILORTOSILICATO (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	98	Sigma-Aldrich
BROMURO DE HEXADECILTRIMETILAMONIO	$C_{19}H_{42}BrN$	>98	Sigma-Aldrich
N-PROPANOL	CH_3CH_2OH	99.7	Rectapur
ÁCIDO ORTOFOSFÓRICO	H_3PO_4	85	Prolabo
ÁCIDO FLUORHÍDRICO	HF		Panreac
ETANOL	C_2H_6O	96	Prolabo
ÁCIDO SULFÚRICO	H_2SO_4	95	Prolabo
PLURONIC: POLI(ETILEN GLICOL)-BLOCK-POLI(PROPILEN GLICOL)-BLOCK-POLI(ETILEN GLICOL)			Sigma-Aldrich
HIDRÓXIDO DE SODIO	NaOH		Prolabo
SILICATO SÓDICO	Na_2SiO_3	SiO_2 , 50-53	Sigma-Aldrich
ÁCIDO CLORHÍDRICO	HCl	37	Prolabo
CLORURO DE ZIRCONIO	$ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$	98	Sigma-Aldrich
SÍLICA-FUMMED	SiO_2		Sigma-Aldrich

Tabla 3.2. Reactivos químicos utilizados en la síntesis de los catalizadores.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
TETRACLOROPLATINATO(II) DE AMONIO	$(NH_4)_2PtCl_4$	99.9	Sigma-Aldrich
CLORURO DE PALADIO(II)	$PdCl_2$	100	Sigma-Aldrich
HEPTAMOLIBDATO AMÓNICO TETRAHIDRATADO	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	99	Alfa Aesar

Tabla 3.3. Reactivos químicos utilizados en la reacción de HDO.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)	Proveedor
NONANO	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	99	Sigma-Aldrich
DIBENZOFURANO	C ₁₂ H ₈ O	98	Alfa Aesar
DECALINA	C ₁₀ H ₁₈	99	Alfa Aesar

Tabla 3.4. Reactivos químicos gaseosos.

Reactivo	Pureza (%)	Proveedor
HELIO	99.9999	Air liquide
HIDRÓGENO	99.999	Air liquide
NITRÓGENO	99.9999	Air liquide
AMONÍACO	99.9	Air liquide
ARGÓN	99.9999	Air liquide
AIRE SINTÉTICO		Air liquide
H₂/Ar		Air liquide

3.2. Síntesis de los soportes.

3.2.1. Síntesis del fosfato de zirconio laminar pilareado (PPH).

El fosfato de zirconio laminar pilareado (PPH) se sintetizó utilizando el método Sol-Gel [1-3], tal y como se describe en la Figura 3.2, utilizando como precursor fosfato de zirconio expandido con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMA-Br). Para ello, se preparó una disolución de CTMA-Br añadiendo 36.25 g de éste en 400 mL de n-propanol, con agitación y calentando ligeramente (120 °C) hasta su completa disolución; a continuación se incorporaron 4.5 mL de H₃PO₄ manteniendo la agitación y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, momento en el cual se añadieron 15 mL de n-propóxido de zirconio(IV), Zr(O(CH₂)₂CH₃)₄. El gel blanquecino formado se dejó en agitación durante 4 días. Tras este período, la suspensión de fosfato de zirconio expandido (CTMA-ZrP) formado se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada. Posteriormente, este fosfato expandido (CTMA-ZrP) se suspendió en agua hasta alcanzar un

volumen de 1L y se le añadió una disolución de 3.557 g de hexadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$) en 100 mL de n-propanol como tensioactivo. Después de dos días en agitación se añadió una disolución de tetraetilortosilicato (TEOS), constituida por una mezcla de 45.46 mL del reactivo comercial con igual volumen de n-propanol, y cuya misión es la formación de las galerías de sílice en el sólido resultante. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante tres días, tras los cuales se filtró a vacío y se lavó con etanol. El sólido obtenido se secó a 60 °C en aire en una estufa durante 24 horas y posteriormente se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, para eliminar el surfactante y generar así la porosidad propia del fosfato de zirconio laminar pilareado (Figura 3.1).

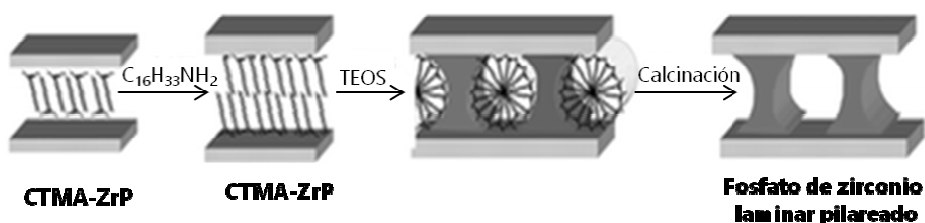


Figura 3.1. Proceso de formación de la heteroestructura de fosfato de zirconio laminar pilareado (PPH).

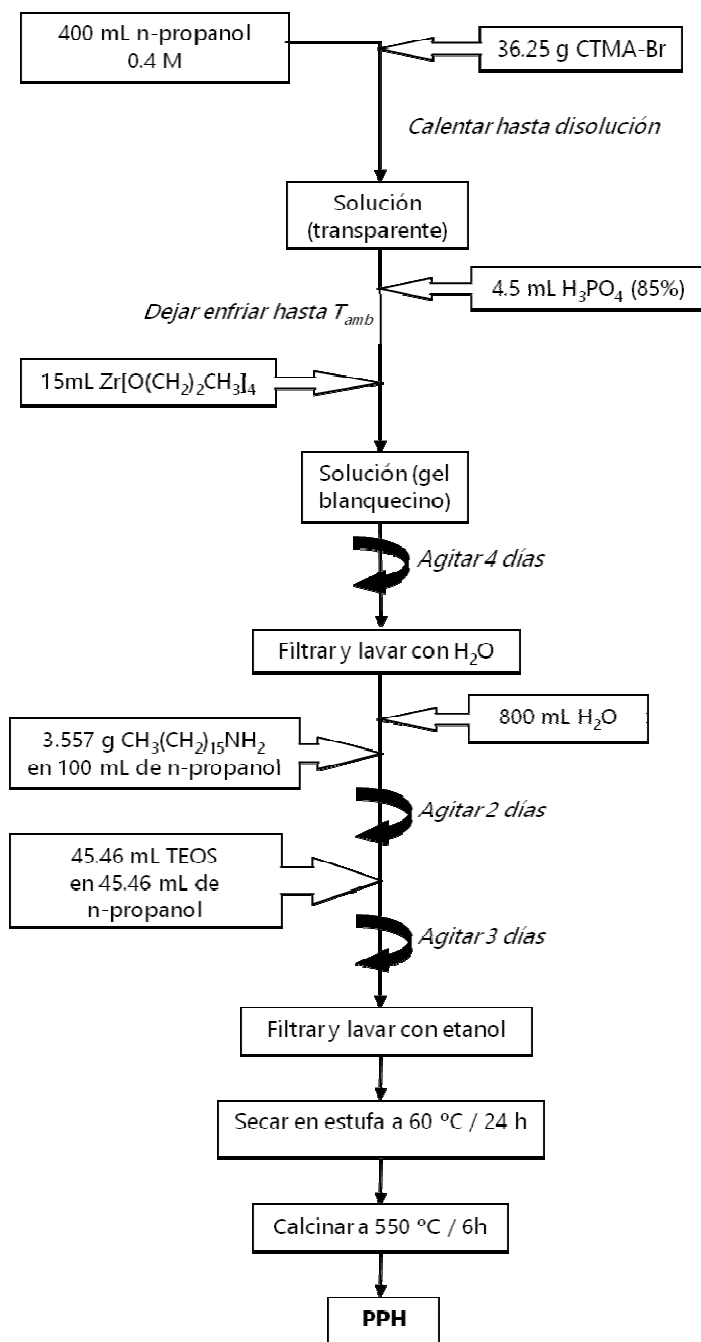


Figura 3.2. Esquema del método Sol-Gel empleado en la preparación del soporte basado en fosfato de zirconio laminar pilareado (PPH).

3.2.2. Síntesis de SBA-15.

La síntesis de SBA-15 se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Cazalilla y col. [4] y descrito en la Figura 3.3. En primer lugar, se preparó una solución de plurónico P123 (25 g) en 1L de H₂SO₄ 0.4 M, que se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, hasta la completa disolución del plurónico. A continuación, se añadió 1 g de NaOH y, una vez disuelto, se adicionó una disolución de 66.4 mL de silicato de sodio en 920 mL de agua. La suspensión formada se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante cinco días, tras los cuales, se recuperó el sólido por filtración a vacío y se lavó con agua desionizada hasta la completa desaparición de la espuma que lo acompaña, es decir, hasta la completa eliminación del surfactante. Por último, y una vez seco en estufa a 60 °C durante 24 horas, se sometió el sólido a un proceso de calcinación al aire a 550 °C durante 6 horas, empleando para ello una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

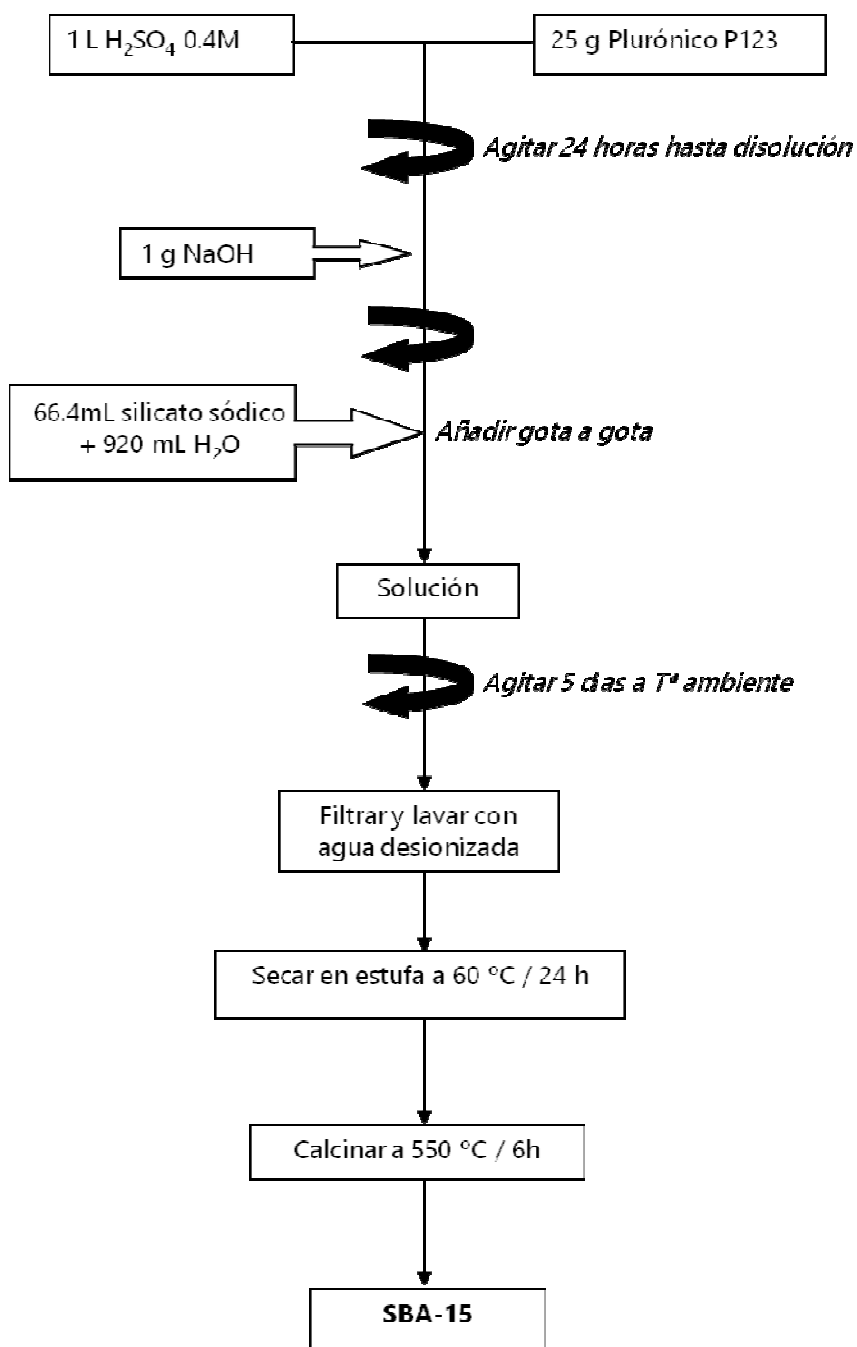


Figura 3.3. Esquema para la preparación del soporte SBA-15.

3.2.3. Síntesis de SBA-15 dopada con zirconio (ZrSBA-15).

La síntesis de ZrSBA-15 se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por K. Szczodrowski y col. [5] y que se resume en la Figura 3.4. Se empleó una relación molar Si/Zr = 10. Para hacer la síntesis se añadieron 10 g de plurónico P123 en 73.2 mL de agua y se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, hasta la completa disolución del tensoactivo. A continuación se añadieron 293 g de HCl 2 M junto con la cantidad calculada de la sal de zirconio (3.28 g de propóxido de zirconio), agitando la mezcla durante 15 minutos. Posteriormente, se añadieron 22.3 mL de TEOS; el gel resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante dos días, tras los cuales, la mezcla se filtró y se lavó con agua desionizada hasta obtener un sólido mojado y sin espuma, que se secó en estufa a 60 °C durante 24 horas. Por último, la muestra fue calcinada en un horno a 550 °C durante 6 horas empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

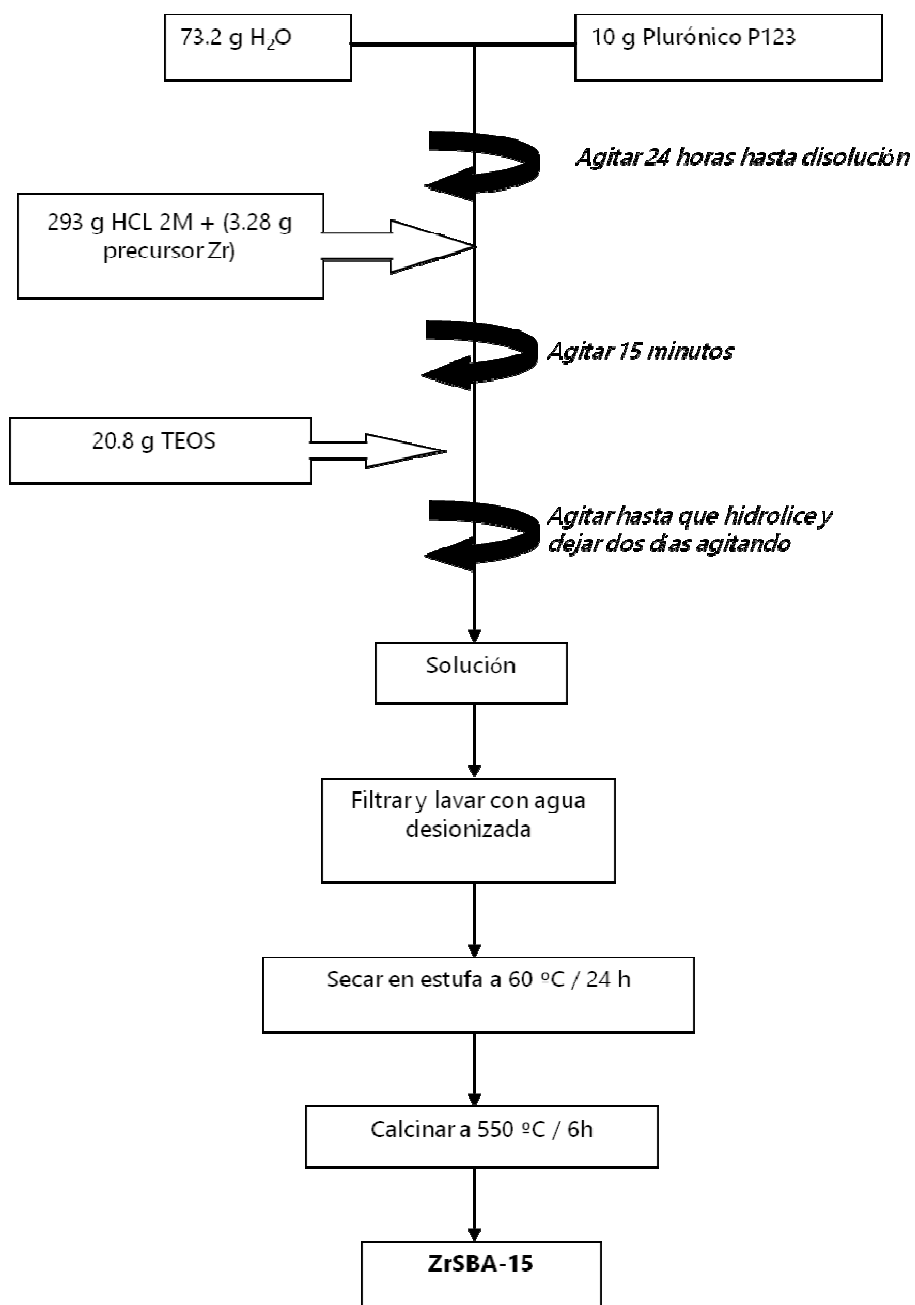


Figura 3.4. Esquema para la preparación del soporte ZrSBA-15.

3.3. Síntesis de catalizadores.

Para la preparación de los catalizadores se siguió, en todos los casos, el método de impregnación a humedad incipiente o volumen mínimo de impregnación, consistente en poner cierta cantidad de soporte seco en contacto con una disolución de la sal del metal a soportar en la mínima cantidad de agua necesaria para mojar el sólido. Este volumen mínimo de impregnación debe determinarse para cada soporte, lo que se realizó adicionando lentamente agua desionizada sobre una cantidad conocida de sólido seco, hasta que éste quedó totalmente humedecido por el líquido. Los volúmenes obtenidos para cada uno de los soportes se muestran la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Volumen mínimo de impregnación de cada soporte.

Soporte	$V_{\text{mín}}$ (mL/g _{soporte})
SiO ₂	1.8
PPH	1.0
SBA-15	1.1
ZrSBA-15	1.1

3.3.1. Síntesis de catalizadores soportados sobre SiO₂ y PPH.

Síntesis de los precursores de los catalizadores monometálicos.

Se prepararon disoluciones acuosas de las sales de molibdeno ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), platino ((NH₄)₂PtCl₄) y paladio (PdCl₂), conteniendo la cantidad adecuada de metal para que el sólido resultante contuviese un 1% en peso de cada metal, según corresponda. En el caso de los catalizadores con Pd, se adicionó además 1 mL de HCl y se calentó suavemente para ayudar a disolver la sal precursora. Las disoluciones se adicionaron gota a gota hasta impregnar, mediante morturación, cada uno de los soportes,

obteniéndose así los precursores catalíticos monometálicos soportados sobre SiO₂ y PPH.

Síntesis de los precursores de los catalizadores bimetálicos.

Los catalizadores bimetálicos de Pt y Mo (PtMo) y Pd y Mo (PdMo), se prepararon de modo que la suma de ambos metales supusiese un 2% en masa, guardando una relación molar entre ambos, M/Mo, igual a 1.0 (siendo M el metal noble, Pt o Pd). Para ello, se prepararon las disoluciones mixtas pertinentes de platino y molibdeno y de paladio y molibdeno, y, al igual que en el caso de los catalizadores monometálicos, fue necesario añadir 1 mL de ácido clorhídrico a las disoluciones con cloruro de paladio. Estas disoluciones se adicionaron gota a gota sobre los soportes, hasta su impregnación a humedad incipiente. Tras secarlos en estufa a 60 °C durante

Tabla 3.6. Nomenclatura y composición de los catalizadores soportados sobre SiO₂ y PPH.

Soporte	Metales	Catalizador	% peso de metal
SiO₂	Mo	Mo/SiO ₂	1.00
	Pd	Pd/SiO ₂	1.00
	Pt	Pt/SiO ₂	1.00
	Pd + Mo	PdMo/SiO ₂	0.95 - Mo
			1.05 - Pd
	Pt + Mo	PtMo/SiO ₂	0.66 - Mo
1.34 - Pt			
PPH	Mo	Mo/PPH	1.00
	Pd	Pd/PPH	1.00
	Pt	Pt/PPH	1.00
	Pd + Mo	PdMo/PPH	0.95 - Mo
			1.05 - Pd
	Pt + Mo	PtMo/PPH	0.66 - Mo
1.34 - Pt			

24 horas, se calcinaron a 550 °C durante 6 h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, con el fin de eliminar tanto los cationes amonio como los aniones cloruro y propiciar así que los metales quedaran adheridos a los soportes.

La nomenclatura de los catalizadores preparados, así como la composición nominal de cada uno de ellos se muestran en la Tabla 3.6.

3.3.2. Síntesis de catalizadores soportados sobre SBA-15 y ZrSBA-15.

Síntesis de los precursores de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Se prepararon dos disoluciones acuosas, una con la sal precursora de platino ((NH₄)₂PtCl₄) con un porcentaje en peso del 1% de Pt y otra con las sales de molibdeno ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) y platino ((NH₄)₂PtCl₄), de modo que la suma de ambos metales supusiese un 2% en masa, guardando una relación molar entre ambos, Pt/Mo, igual a 1.0, para impregnar cada uno de los soportes basados en SBA-15 (SBA-15, ZrSBA-15). La impregnación de los soportes con las disolución precursoras de platino y de platino-molibdeno se hicieron gota a gota, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior. Las muestras precursoras se secaron en estufa a 60 °C durante 24 horas, tras lo cual se calcinaron a 550 °C durante seis horas, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con el fin de eliminar tanto los cationes amonio como los aniones cloruro y propiciar así que los metales quedaran adheridos a los soportes.

Los catalizadores preparados, así como la composición nominal de cada uno de ellos, se muestran a continuación:

Tabla 3.7. Nomenclatura y composición de los catalizadores soportados sobre SBA-15 y ZrSBA-15.

Soporte	Metales	Catalizador	% de Metal (en peso)
SBA-15	Pt	Pt/SBA-15	1.00
	Pt +Mo	PtMo/SBA-15	0.66 - Mo
			1.34 - Pt
ZrSBA-15	Pt	Pt/ZrSBA-15	1.00
	Pt +Mo	PtMo/ZrSBA-15	0.66 - Mo
			1.34 - Pt

3.4. Reacción catalítica de hidrotratamiento.

La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de dibenzofurano (DBF).

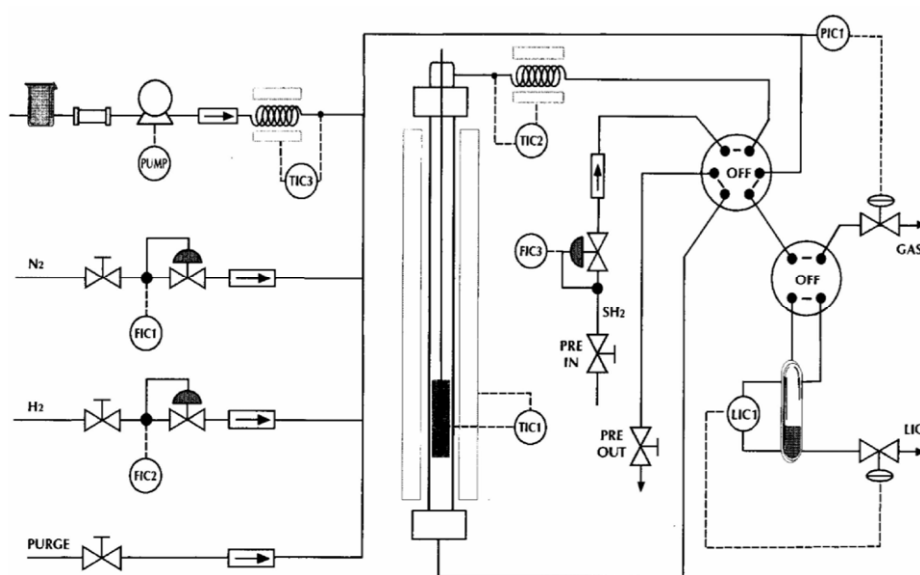
Ésta se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de acero inoxidable, de lecho fijo, con unas dimensiones de 9.1 mm de diámetro y 230 mm de longitud. La temperatura de reacción se midió con un termopar colocado en el interior del reactor y en contacto directo con el lecho catalítico. La alimentación del reactor consistió en una disolución de DBF en decalina, cis-trans decahidronaftaleno, (2% en peso) introducida en el reactor a través de una bomba de tipo pistón *Gilson 307SC (modelo 10 SC)*. El test catalítico se llevó a cabo introduciendo en el reactor 0.25 g de catalizador (tamaño de partícula 0.85–1.00 mm) diluido con 3 mL de carburo de silicio para minimizar las posibles reacciones en fase homogénea.

La actividad catalítica se midió a varias temperaturas y presiones de H₂. En todos los casos, el flujo de hidrógeno fue de 30 mL/min y el flujo de alimento de 0.18 mL/min para conseguir un tiempo de contacto de 6 segundos. La evolución de la reacción se estudió tomando muestras líquidas cada 60 minutos a lo largo de seis horas. Éstas se guardaron en viales sellados (0.33 mL de muestra junto a 0.67 mL de decalina y 0.02 mL de nonano como estándar interno) para su posterior análisis en un cromatógrafo de gases.

La conversión total se calculó a partir de la relación dibenzofurano convertido/dibenzofurano inicial; mientras que la conversión de HDO se calculó como:

$$HDO_{Conv.}(\%) = \frac{C_{DBF\ Ini.} - C_{DBF\ Fin} - C_{Int.}}{C_{DBF\ Ini.}} \times 100 \quad (Ec. 3.1)$$

donde, $C_{DBF\ Ini.}$ es la concentración de DBF en la alimentación; $C_{DBF\ Fin}$ es la concentración de DBF en los productos de reacción; y $C_{Int.}$ es la concentración de los intermedios de reacción que aún contienen oxígeno.



FIC = Medidores de flujo; PIC= Medidor de presión;
TIC= Medidores de temperatura; LIC= Medidor de nivel.

Figura 3.5. Diagrama representativo del reactor empleado en la reacción de hidrodesoxigenación de DBF.

3.5. Análisis y caracterización de soportes y catalizadores.

Tanto los soportes como los catalizadores se examinaron mediante diversas técnicas instrumentales a fin de conocer sus propiedades estructurales, texturales y químicas. Dichas técnicas se describen, de forma resumida, a continuación.

3.5.1. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica de análisis no destructiva capaz de dar información cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida.

La técnica se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual incide un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde 10 hasta 100 Å aproximadamente, siendo éste del orden de magnitud del espaciado interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de *dispersión elástica* (el fotón no pierde energía en la colisión aunque sí cambia su dirección, por lo que pasa a ser un fotón dispersado y la radiación X emitida por el átomo lo hace como un frente de onda esférico).

Cuando un haz de rayos X de longitud de onda λ incide con un ángulo θ sobre planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), es difractado en un ángulo θ según la Ley de Bragg, y esta difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Así, se puede relacionar el ángulo de incidencia de la radiación con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo con la Ley de Bragg (Ecuación 3.2 y Figura 3.6):

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde, n es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$) que representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente (para la radiación $\text{CuK}\alpha$ toma un valor de 1.5418 \AA), d es la distancia interplanar de los planos cristalinos o separación entre los planos del cristal con índice de Miller (hkl), y θ es el ángulo de difracción.

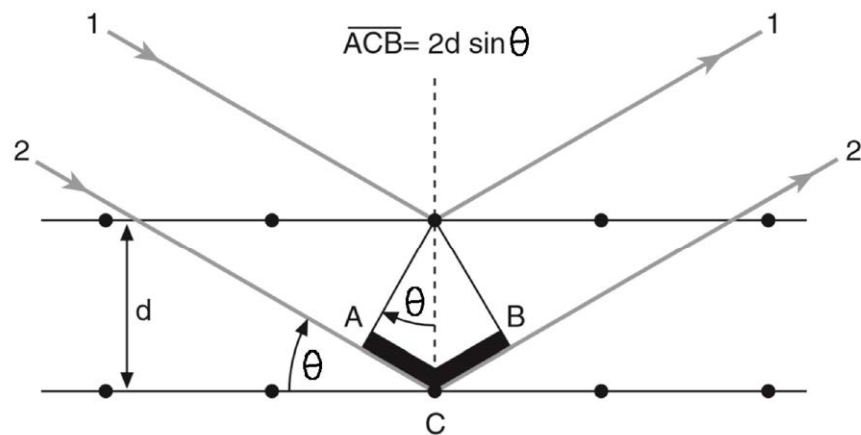


Figura 3.6. Deducción de la Ley de Bragg por diferencia de camino óptico.

A la representación de la intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo θ se le denomina diagrama de difracción o difractograma. En él, el valor de θ de cada máximo de intensidad o pico depende del espaciado d_{hkl} y éste, a su vez, es característico de cada especie cristalina, de modo que el difractograma de una especie es único, lo que permite su identificación.

De la difracción de rayos X se obtiene información, por un lado, sobre la geometría de las direcciones de difracción, condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla unidad del cristal, lo que permite averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla y, por otro lado, sobre las intensidades de los rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos presentes en la celdilla y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina [6].

Por otra parte, también puede obtenerse una estimación del tamaño de partículas de un sólido a partir de las anchuras de sus picos de difracción de rayos X. El método más habitual y sencillo para ello es el desarrollado por Scherrer en 1918, basado en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde, D es el diámetro de las partículas cristalinas, K la constante de Scherrer, que depende de los perfiles de las partículas cristalinas presentes en la muestra ($0.8 < K < 1.1$), λ la longitud de onda monocromática de la radiación X empleada, y β es la anchura del pico medido en radianes y calculada según la expresión:

$$\beta = (B_{hkl}^2 - b_{hkl}^2)^{0.5} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde, B_{hkl} es la anchura experimental y b_{hkl} es la anchura instrumental.

Las medidas se registraron con un difractómetro PANalytical EMPYREAN que consta de cargador automático y porta muestras giratorio, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ 1.2. Para las medidas a alto ángulo, las rendijas de divergencia y antidivergencia se fijaron a $1/2^\circ$ y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0.04 rad. Las medidas a bajo ángulo se hicieron en transmisión con la muestra depositada entre láminas de Kapton y se emplearon rendijas de $1/16$ y $1/32^\circ$. El sistema de detección consiste en un PIXcel 3D con la longitud activa al máximo. Las medidas realizadas a alto ángulo se registraron desde 10 a 70° , mientras que las llevadas a cabo a bajo ángulo se registraron de 0.5 a 10° (2θ).

3.5.2. Análisis textural. Isotermas de Adsorción de N_2 .

La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción de un gas sobre un sólido para

obtener información sobre las propiedades texturales de dicho sólido. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción, teniendo en cuenta las propiedades geométricas del adsorbato y empleando la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción, permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de poro y el volumen de poro del sólido estudiado.

El adsorbato más comúnmente empleado es el N_2 a -196 °C. La cantidad de gas adsorbido en función de la presión parcial sobre la muestra a una temperatura fija, representa una isoterma de adsorción. Existen muchos tipos de isotermas descritas en la bibliografía, las cuales tienen distintas formas en función del tipo de adsorbente, tipo de adsorbato, las interacciones intermoleculares entre el gas y la superficie, etc. [7]. En la actualidad, la clasificación adoptada por la IUPAC es la más aceptada [8].

El área superficial de un sólido se puede calcular mediante diferentes métodos o ecuaciones de ajuste matemático como, por ejemplo, los de Freundlich, Langmuir, Brunauer - Emmett - Teller (BET), etc. [9]. Entre todos ellos, el método BET se ha establecido como procedimiento estándar para determinar el área superficial de un sólido, asumiendo que la adsorción de N_2 a la temperatura de ebullición del mismo se produce en forma de monocapa. La aplicación de la ecuación de BET (Ecuación 3.5) a la isoterma de adsorción del sólido permite calcular el volumen de N_2 adsorbido en forma de monocapa, V_m [10].

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde, P_0 es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe, V_m es el volumen de adsorbato (N_2) por gramo necesario para cubrir el sólido con una monocapa, V es el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido para una presión P , y C es la constante BET que está relacionada con el calor neto de adsorción (Ecuación 3.6):

$$C = e^{\frac{-(\Delta H_L - \Delta H_1)}{RT}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

La Ecuación 3.5 es lineal en el rango de presiones relativas $0.05 < P/P_0 < 0.35$. Con los valores de la pendiente, $\frac{(C-1)}{V_m \cdot C}$, y la ordenada en el origen, $\frac{1}{V_m \cdot C}$, se calculan los valores de V_m y C . Una vez determinado el volumen de la monocapa, la superficie específica BET (S_{BET}) se obtiene mediante la Ecuación 3.7:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A}{V_0} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde, N es el número de Avogadro, A es la sección transversal de la molécula de nitrógeno (16.2 Å) y V_0 es el volumen molar (volumen que ocupa un mol de gas adsorbato).

En el presente trabajo, todas las isotermas se obtuvieron con un equipo *Micromeritic ASAP 2020*. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se sometieron a un tratamiento de limpieza, consistente en una desgasificación a 150 °C durante 10 horas a una presión de 1.33×10^{-2} Pa. Antes de proceder a las medidas de adsorción-desorción de nitrógeno, las muestras se introdujeron en un Dewar con nitrógeno líquido, es decir, a -196 °C. A partir de estos datos de volúmenes de N₂ adsorbidos o desorbidos a diferentes presiones relativas, se construyeron las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

La distribución de tamaños de poros se ha evaluado utilizando el método Barrett, Johner y Halenda (BJH) [11]. El volumen total de poros se calculó a una presión relativa de 0.95.

3.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (STEM-EDX).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que nos permite obtener información «local» del espécimen estudiado, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de toda la muestra utilizada, la cual en ocasiones alcanza cantidades de varios gramos para el caso de la difracción de neutrones y por encima de 10^{-7} g para difracción de rayos X de monocristal. Aunque técnicas como la difracción de rayos X permiten obtener información detallada de las distancias entre átomos con una precisión muy por debajo del Angstrom, no hay que olvidar que éstas son distancias medias representativas de toda la muestra estudiada. Sin embargo, la microscopía electrónica y las técnicas asociadas a ésta, como la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), necesitan cantidades de muestra mucho más pequeñas (del orden de 10^{-16} g) y proporcionan información de áreas mucho menores, por debajo del nanómetro en microscopía electrónica de transmisión (TEM) [6].

A pesar de sus múltiples ventajas, la microscopía conlleva también una serie de desventajas, como la baja representatividad de los datos obtenidos, pues la cantidad de muestra observada es siempre una minúscula parte del total de la muestra. Por ello, el máximo potencial de esta técnica se consigue cuando se combina con otras técnicas, tales como la difracción de rayos X o de neutrones, o técnicas analíticas de tipo promedio.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra se ilumina con un haz de electrones producidos en un cañón situado en la parte superior del microscopio. Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar *procesos elásticos*, en los que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía, y *procesos inelásticos*, en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra,

focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones posean carga permite que, tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, puedan ser focalizados para formar una imagen. La primera imagen intermedia es luego aumentada por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en la pantalla fluorescente, que puede ser elevada para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital. Como ya se ha dicho, el fenómeno de difracción es igual al que tiene lugar con los Rayos X, pero, como éstos no están cargados, no se pueden focalizar y, por tanto, no pueden formar una imagen.

El principio fundamental a la hora de obtener imágenes en TEM, pasa por ver el diagrama de difracción de electrones, puesto que éste es el que nos da información sobre cómo dispersa una muestra. En la mayoría de los casos no es posible asociar de forma directa la imagen obtenida en el microscopio con la estructura del objeto; ahora bien, con ayuda de otras técnicas y, sobre todo, con el conocimiento de la simulación de imágenes, se puede hacer una correcta interpretación de las micrografías.

Análisis por energía dispersiva de rayos X (STEM-EDX).

Una de las ventajas de operar en modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) es que se pueden realizar análisis químicos con una resolución atómica. Esto es debido a que el área de la sección transversal del haz incidente puede ser de tan solo unos pocos de Angstroms, a lo que hay que añadir que, además, puede moverse sobre la muestra con gran precisión.

En modo STEM se distinguen dos tipos de análisis EDX: análisis estándar y mapas elementales.

La adquisición de mapas composicionales en EDX proporciona información de la distribución elemental dentro de la muestra; este análisis,

unido a la imagen que genera, ofrece una excelente visión general de la organización del material en términos tanto de su composición química como de su morfología. Dicha composición elemental suele representarse con diferentes colores de la imagen.

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía de los átomos constituyentes. Las especies excitadas se relajan a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital más externo a otro más interno, lo que da lugar a la emisión de radiación X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de más baja energía. Se trata, por tanto, de un método de análisis elemental de los más usados en ciencia de materiales.

En el análisis elemental del material es necesario separar adecuadamente los distintos máximos para llevar a cabo su cuantificación. Esta operación se realiza empleando un detector semiconductor capaz de medir la energía de los fotones de rayos X que le llegan, registrando así todo el espectro simultáneamente. En TEM se usa el método de capa fina, así cuando se realiza análisis de EDX en TEM hay que tener especial cuidado de trabajar en zonas muy finas del cristal, es decir, en las aristas. Por último, hay que reseñar que en TEM, la espectroscopia EDX puede tener una alta resolución espacial, llegando incluso a escala sub-nanométrica.

Para este trabajo, las micrografías de transmisión electrónica (TEM) de las muestras se obtuvieron con un microscopio de transmisión de alta resolución *Philips CCCM 200 Supertwin-DX4*. Para su análisis, las muestras se dispersaron en etanol y se soportaron sobre una rejilla de Cu de 3.5 mm de diámetro. Los datos de análisis y mapeo de la microscopía de exploración de transmisión (STEM-EDX) se registraron en un equipo FEI

Talos F200x con un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF), a 200 kV y 200 nA.

3.5.4. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN).

La resonancia magnética nuclear en estado sólido es una técnica muy útil en la caracterización de materiales sólidos, tanto orgánicos como inorgánicos, que ofrece una gran variedad de información. Recientemente, el uso de campos magnéticos cada vez más intensos y la puesta a punto de métodos de alta resolución en sólidos está permitiendo un desarrollo importante de esta técnica en el estudio de polímeros, catalizadores, materiales de tipo cerámico, etc., de forma que la resonancia magnética nuclear en estado sólido se ha convertido en una técnica integral en el campo de las ciencias farmacéuticas y ciencias de los materiales.

El fenómeno de RMN se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos $\vec{\mu}_n$ con campos magnéticos externos. La interacción de $\vec{\mu}_n$ con el campo magnético externo \vec{B}_0 da lugar a la aparición de diferentes niveles de energía como consecuencia de las diferentes orientaciones que puede adoptar dicho momento $\vec{\mu}_n$ con respecto al campo magnético \vec{B}_0 [12].

Los núcleos con $I \neq 0$ poseen un momento angular nuclear de spin, y por tanto, un momento magnético ($\vec{\mu}_n$) asociado, que viene determinado por la Ecuación 3.8.

$$\vec{\mu}_n = \gamma_n \cdot h \cdot \vec{I}_n \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde,

- h es la constante de Planck normalizada.
- γ_n es la constante giromagnética.
- \vec{I}_n es el momento cinético del núcleo; $\vec{I}_n = \frac{[I(I+1)]^{1/2}}{2\pi}$.

Cuando los núcleos se someten a un campo magnético externo (B_0) se produce el desdoblamiento de estos niveles de energía (interacción Zeeman) en las $2I + 1$ posibles orientaciones m_1 (Figura 3.7. (A)), y cuya energía viene determinada por la Ecuación 3.9.

$$\Delta E = -\mu B_0 = -\frac{m_1 \gamma \hbar B_0}{2\pi} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Por ejemplo, en un caso sencillo en el que $I = 1/2$, los estados cuánticos en los que el núcleo puede existir son dos, $m_1 = +1/2$ y $m_1 = -1/2$. La diferencia de energía entre estos dos niveles es proporcional a la magnitud del campo magnético aplicado. La configuración más estable es $m_1 = +1/2$. Además, estos dipolos magnéticos experimentan un movimiento de precesión (de rotación entorno al campo magnético externo B_0) con una determinada frecuencia (frecuencia de Larmor) necesaria para producir la transición entre los niveles de spin m_1 (Figura 3.7. (B)).

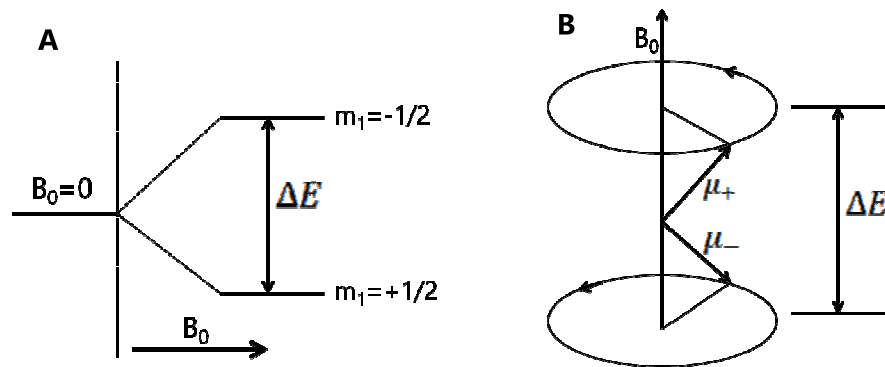


Figura 3.7. A) Representación de los dos niveles de energía nucleares de un núcleo con $I = 1/2$, en ausencia de campo magnético externo B_0 , y desdoblamiento en función de la magnitud del campo aplicado; B) orientación de los momentos magnéticos de un núcleo con $I = 1/2$ perteneciente a los estados $m_1 = +1/2$ (paralelo, μ_+) y $m_1 = -1/2$ (antiparalelo, μ_-), y su movimiento de precesión en presencia de un campo magnético externo B_0 .

Un espectro de RMN convencional de líquidos está formado por señales muy estrechas y bien resueltas que dan información de la estructura molecular. Sin embargo, un experimento similar con un sólido produce señales muy anchas, lo que dificulta la interpretación del espectro. Este ensanchamiento implica, además, una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el de ^{13}C (1.1%). La diferencia en la forma de las líneas de sólidos y líquidos proviene de la diferente movilidad de las especies químicas. En estado líquido, las moléculas se reorientan muy rápidamente, promediando las interacciones anisótropas, mientras que en sólidos este fenómeno no tiene lugar. La idea de Andrew (1958) y Lowe (1959) para suplir esta insuficiencia de movimiento de las especies químicas en sólidos fue la rotación macroscópica de la muestra. Si una muestra sólida se gira suficientemente rápido alrededor de un eje que forma un ángulo de $54^{\circ} 44'$ con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico, el ensanchamiento dipolar se promedia y se pueden obtener espectros de alta resolución.

En los equipos actuales, el procesado del espectro se realiza mediante transformada de Fourier, por lo que para adquirir los espectros se aplica radiación en forma de pulsos de radiofrecuencia (del orden de los microsegundos).

El estudio del desplazamiento químico y de las interacciones cuadrupolares permite en bastantes casos determinar el tipo de coordinación y las distorsiones presentes en el poliedro de coordinación de los átomos [13]. De un modo general, un aumento del número de coordinación produce un desplazamiento de la señal de RMN hacia valores más negativos. Por ejemplo, en el caso de los silicatos, se ha visto que a medida que aumenta el grado de condensación tetraédrica, la línea se desplaza hacia valores más negativos, habiéndose identificado cinco regiones en el espectro, que corresponden a Si en tetraedros aislados (Q^0),

en dímeros (Q^1), en cadenas (Q^2), en planos (Q^3) y en estructuras tridimensionales (Q^4) [14] (Figura 3.8).

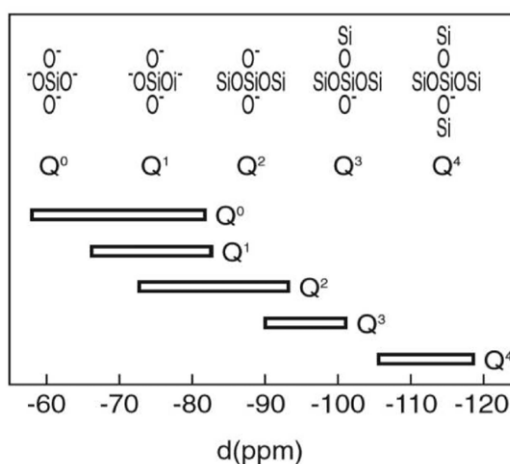


Figura 3.8. Representación de las regiones del espectro de Si correspondientes a los diferentes grados de polimerización identificados en silicatos.

En el presente estudio, los espectros de RMN en estado sólido se registraron en un Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de Alta Definición BRUKER modelo AVIIIHD 600 provisto de un campo magnético de 14.09 Tesla. Los análisis de las señales ^{29}Si y ^{31}P se realizaron usando la técnica Hpdéc (secuencia de desacople) a una velocidad de rotación de 15 kHz. Los espectros ^{29}Si se obtuvieron en una sonda DVT de 2.5 mm de triple resonancia y doble banda ancha y se registraron con 4200 escáneres y $D_1 = 60$ s. Los espectros ^{31}P se obtuvieron en una sonda de resonancia triple de estado sólido HXY, Efree de 3.2 mm y se registraron con 100 escáneres y $D_1 = 30$ s.

3.5.5. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH₃).

El amoníaco es probablemente la molécula más utilizada para determinar la acidez de un material, pues al ser una molécula de basicidad notable y de pequeño tamaño, permite determinar cuantitativamente casi todos los sitios ácidos disponibles en un sólido. Además, tiene la capacidad

de poder neutralizar al mismo tiempo los centros ácidos de Lewis y de Brønsted.

Para realizar la desorción termo-programada de NH_3 se colocaron 80 mg de muestra en un reactor de cuarzo en forma de U que está conectado, por un lado, a la entrada de gas portador y, por el otro, a un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-14A*, dotado de un detector de conductividad térmica. El reactor se introduce en un horno tubular de temperatura programable.

En primer lugar, se procede a la limpieza de la muestra haciendo pasar un flujo de helio de 35 mL/min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta una temperatura de 550 °C y se mantiene a dicha temperatura 7.5 minutos. A continuación, se deja enfriar el horno hasta 100 °C y a esta temperatura se cambia la corriente de helio por otra de amoníaco, la cual se deja pasar durante 5 minutos hasta saturar la muestra. Antes de realizar la desorción térmica, se lleva a cabo una limpieza con helio durante 45 minutos para eliminar el amoníaco fisisorbido. Por último, se procede a la desorción térmica con un flujo de He de 35 mL/min desde 100 °C hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para el cálculo de la cantidad de amoníaco desorbido el equipo fue previamente calibrado: se registraron las señales producidas por descomposición térmica de cantidades conocidas de cloruro de hexaaminoníquel(II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

3.5.6. Reducción Termo-Programada en Flujo de Hidrógeno (RTP- H_2).

La reducción termo-programada en flujo de hidrógeno aporta información sobre el número y tipo de especies presentes en un sólido que son susceptibles de sufrir un proceso de reducción, así como de la temperatura a la que tiene lugar dicho proceso.

Para realizar la reducción termo-programada de hidrógeno se colocó la muestra en un reactor de cuarzo recto conectado, por un lado, a la entrada del gas portador, y por el otro, a un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-14B*. La cantidad de muestra empleada en cada experimento fue 400 mg. El reactor se introdujo en un horno tubular de temperatura programable. En primer lugar, se procedió a la limpieza de la muestra haciendo pasar una corriente de helio (35 mL/min) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura de 100 °C, que se mantuvo durante 30 minutos. Tras dejar enfriar hasta 45 °C en flujo de helio, se cambió la entrada de gas de helio por un flujo de H₂/Ar de 45 mL/min, a la vez que se introdujo una trampa criogénica entre el reactor y el cromatógrafo, para evitar que el agua que se forma durante el proceso de reducción llegue al detector. Se procedió entonces a la reducción térmica-programada elevando la temperatura del horno desde 45 °C hasta 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.5.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es la técnica analítica de superficie más ampliamente usada en la actualidad. La técnica XPS, que se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, se puede aplicar al análisis de multitud de materiales, y es por ello que se utiliza en una gran variedad de campos de estudio, como catálisis, aleaciones, polímeros, cerámica, semiconductores, etc.

El análisis más básico de XPS de una superficie proporciona información cualitativa y cuantitativa en todos los elementos presentes (excepto H₂ y He). Sin embargo, si se hace un estudio más profundo, se obtiene una información muy rica y detallada sobre la composición química, la estructura electrónica, la organización y la morfología de una superficie. Así, la técnica XPS se puede considerar una de las herramientas analíticas más potentes de entre las disponibles.

Esta espectroscopia se basa en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico (Hertz, 1887). Este principio dice que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones emergen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto la citada energía de ligadura (Figura 3.9 y Ecuación 3.10).

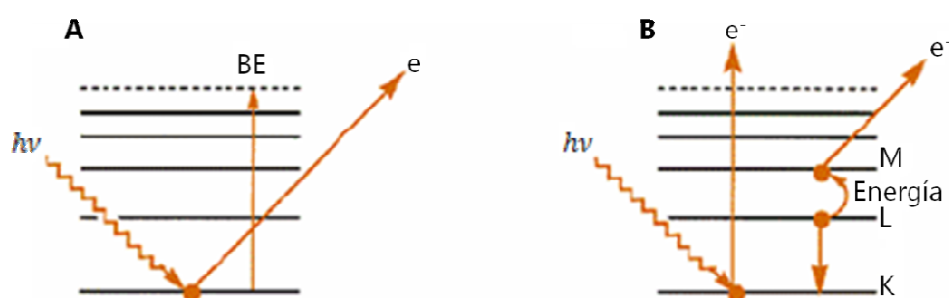


Figura 3.9. A) Proceso de emisión XPS y B) proceso de emisión Auger.

Por tanto, la energía cinética medida con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, la energía de ligadura del electrón y la función de trabajo del espectrómetro Φ_{espec} , factor que puede aproximarse a una constante en cada equipo y cuyo valor debe medirse periódicamente.

Así, la energía cinética del electrón emergente se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi_{espec} \quad (Ec. 3.10)$$

donde, $h\nu$ es la energía del fotón incidente sobre la muestra, Φ_{espec} representa la función de trabajo del espectrómetro, y E_B es la energía de ligadura, es decir, la energía necesaria para liberar un electrón desde el nivel energético en el que se encuentre.

Un espectro típico de XPS muestra el número de cuentas de electrones frente a la energía de ligadura de los niveles internos de los átomos presentes en el sólido [6].

Cada elemento da lugar a un único espectro, de modo que la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental, ya que cualquier cambio en la energía de ligadura se reflejará en la energía cinética.

Los picos espectrales de una mezcla de varios componentes corresponden, aproximadamente, a la suma de los picos individuales de cada uno de los elementos de forma que se pueden identificar los elementos que existen en la superficie de la muestra.

El análisis detallado de los espectros fotoelectrónicos revela que hay una correlación entre la energía cinética (es decir, la energía de ligadura por el balance de energía), el estado químico de un elemento y su entorno químico. Esto significa que el enlace químico que establece un átomo particular con otros átomos provoca cambios en los valores de la energía cinética de los electrones emitidos por dicho átomo, por transferencia de cargas, observables con esta técnica. Por tanto, el análisis cualitativo de una muestra problema da información de los elementos presentes, sus estados de oxidación, compuestos en los que participan, e incluso, se pueden detectar cambios de la coordinación de los átomos.

Asimismo, existe una relación entre el área de los picos fotoeléctricos y la cantidad presente de cada uno de los elementos analizados, por lo que es posible la obtención de resultados cuantitativos. Por tanto, mediante XPS pueden identificarse los elementos químicos, evaluar su contenido y conocer su estado químico.

Por otra parte, se trata de un análisis superficial debido a que, si bien la radiación de rayos X incidente penetra en la materia hasta una profundidad de 1 a 10 μm , el recorrido libre medio de los fotoelectrones emitidos es muy pequeño, entre 0.5 y 4 nm. Por lo tanto, los electrones

analizados que provienen de la muestra proceden exclusivamente de las capas atómicas más superficiales del sólido.

Además de los picos espectrales debidos a procesos de fotoemisión primarios, en un espectro de XPS aparecen picos correspondientes a otros procesos electrónicos simultáneos. Entre ellos cabe destacar el proceso *Auger*. Cuando se emite un fotoelectrón se crea un hueco en una capa interna en el átomo, que se ocupa mediante una transición electrónica desde otra capa más externa. La energía asociada a esta transición se puede liberar por emisión de un electrón desde una tercera capa, lo que se conoce como efecto *Auger* (véase Figura 3.9. (B)).

En el presente trabajo, las medidas de XPS se llevaron a cabo usando un espectrómetro *Physical Electronics PHI 5701* con radiación no-monocromática Al K_{α} (300 w, 15 kV y 1486.6 eV) con un detector multi-canal. Los espectros de las muestras se registraron en modo de paso constante de energía de 29.35 eV, usando un diámetro de área de análisis de 720 μm ; durante la adquisición de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización de 1.33×10^{-7} Pa. La energía de ligadura se determinó con una precisión de ± 0.1 eV, tomando como referencia para hacer las medidas la señal del carbono adventicio (C1s a 284.8 eV). El software utilizado para la adquisición de datos fue *PHI ACCESS ESCA-V6.0 F*. Las señales obtenidas se corrigieron empleando un fondo del tipo Shirley, tras lo cual se ajustaron usando curvas Gaussiana-Lorentzianas para la determinación de la energía de ligadura de los electrones emitidos por diferentes elementos. Las muestras fueron directamente analizadas sin tratamiento previo y sin protección del medio ambiente.

3.5.8. Análisis por Cromatografía de Gases (GC).

La cromatografía de gases, como cualquier técnica cromatográfica, consiste en la separación de los componentes de una mezcla (solutos), haciendo posible tanto su identificación como su cuantificación. En esta

técnica se volatiliza la muestra y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. Los distintos componentes son arrastrados por un flujo de gas inerte o fase móvil (He, Ar o N₂ generalmente) que no interacciona con las moléculas del analito, sino que sólo las transporta a través de la columna que contiene la fase estacionaria. Las diferentes interacciones que establecen los distintos componentes de la mezcla con dicha fase estacionaria dan lugar a que salgan separados de la columna cromatográfica, tras lo cual son analizados en un detector.

En el presente trabajo se ha empleado la cromatografía de gases para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDO de DBF, como ya se ha indicado en el apartado 3.4.

Así, las muestras extraídas del reactor se analizaron en un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-14B*, equipado con un detector de ionización de llama (*FID, Flame Ionization Detector*) y una columna capilar *TBR-14* (L: 30 m, D: 0.32 mm, ID 0.25 µm). Para ello, las muestras líquidas se inyectaron con la ayuda de un inyector automático *Shimadzu* modelo *AOC20i* (volumen de muestra inyectado de 2 µL). Como gas portador se utilizó helio. Las temperaturas del inyector y del detector se fijaron en 250 °C y 300 °C, respectivamente, mientras que la columna se sometió a una rampa de calentamiento desde 40 a 70 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, manteniendo esta última temperatura durante 1 minuto, seguida de una nueva rampa de calentamiento desde 70 hasta 220 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo esta última temperatura durante 15 minutos.

Referencias

- [1] J. Jiménez-Jiménez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Langmuir* 13 (1997) 2857-2862.
- [2] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche-Quesada, E.R. Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1007-1010.
- [3] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D.E. Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 3466.
- [4] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1130-1140.
- [5] K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A. van der Lee, *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 111-118.
- [6] C.G. Marisol Faraldos, (2011).
- [7] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
- [8] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015).
- [9] S. Lowell, Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., (2004).
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [11] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
- [12] C.P. Slichter, 1 (1990) XII, 658.
- [13] H. Lechert, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 92 (1988) 1059-1059.
- [14] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980) 4889-4893.

Capítulo 4

*Incorporación de Mo a catalizadores de
Pd y Pt soportados sobre SiO₂*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Resumen.

Según se ha detallado en el capítulo 1, un requisito importante en reacciones de HDO es la necesidad de utilizar catalizadores bifuncionales, es decir, con centros activos capaces de activar el hidrógeno, así como con sitios ácidos para interactuar con las moléculas que contienen oxígeno [1]. En este capítulo se ha evaluado la incorporación de molibdeno a catalizadores basados en metales nobles (Pt y Pd) soportados sobre un soporte de muy baja acidez (SiO₂) para crear la bifuncionalidad requerida, es decir, combinar la capacidad de hidrogenación de los metales nobles con la capacidad del óxido de molibdeno(VI) para romper los enlaces C-O para obtener catalizadores altamente activos en HDO. En este capítulo se presentan los resultados de caracterización y actividad catalítica de catalizadores bimetálicos, PtMo/SiO₂ y PdMo/SiO₂, y monometálicos, Pt/SiO₂, Pd/SiO₂ y Mo/SiO₂, para evaluar el efecto sinérgico de ambos componentes en este tipo de reacciones. Los resultados más relevantes de este capítulo se han publicado en la Revista Científica Applied Catalysis A. [2].

4.1. Estudio catalítico.

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrodesoxigenación, utilizando dibenzofurano como molécula modelo. En primer lugar, las muestras se sometieron a 30 bar de presión de hidrógeno y a dos temperaturas diferentes de reacción: 250 °C y 275 °C. La conversión se evaluó en función del tiempo de reacción y los datos obtenidos se representan en la Figura 4.1.

Se observaron importantes diferencias entre ambos sistemas. El catalizador PdMo/SiO₂ mostró una conversión total cercana al 100% a las dos temperaturas de reacción evaluadas; no obstante, la conversión de HDO aumentó con la temperatura de reacción, desde niveles cercanos al 60% a 250 °C hasta casi el 100% a 275 °C. En contraste, el catalizador PtMo/SiO₂ mostró valores similares de conversión total y de conversión de desoxigenación, disminuyendo ambas lentamente con el tiempo de reacción a las dos temperaturas estudiadas. Al igual que con el catalizador basado en PdMo, estos valores aumentaron cuando la temperatura se incrementó de 250 a 275 °C. La conversión de HDO fue similar en ambos catalizadores a 250 °C; la gran diferencia radicó en la mayor capacidad de hidrogenación del catalizador PdMo/SiO₂. En cambio, el catalizador PtMo/SiO₂ presentó una mayor actividad de hidrogenólisis, siendo mucho más selectivo hacia compuestos libres de oxígeno, como se verá más adelante.

Por otro lado se estudió el comportamiento de los catalizadores variando la presión de hidrógeno y manteniendo la temperatura fija en 275 °C, dado que a esta temperatura las conversiones de HDO fueron mejores que a 250 °C. El efecto de la presión de reacción en la conversión reveló que el metal noble juega un papel importante (Figura 4.2). Así, mientras el catalizador basado en PdMo sufrió una disminución en la capacidad de hidrodesoxigenación cuando la presión bajaba de 30 a 15 bar, el PtMo/SiO₂ mostró el mismo valor de conversión total y de HDO a las dos presiones

estudiadas. Además, los valores de conversión total y de HDO en este último catalizador, a 30 bar, se mantuvieron estables dentro de las seis horas de reacción a un nivel bastante alto, 80%. En resumen, cuando se tienen en cuenta los efectos de la temperatura y de la presión, la tendencia general que se observó fue que bajo condiciones de reacción menos severas, tales como valores más bajos de temperatura y de presión, el catalizador de PtMo/SiO₂ fue siempre más eficiente, de forma que todo el hidrógeno consumido dio lugar a productos hidrogenados libres de oxígeno como se verá más adelante.

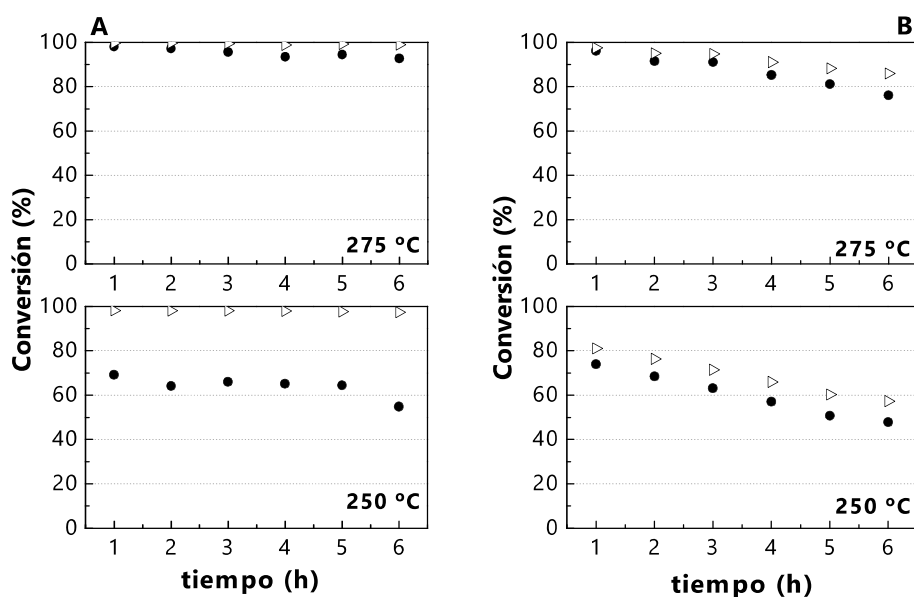


Figura 4.1. Evolución de la conversión (conversión total-triángulos y conversión HDO-círculos) con el tiempo de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de PdMo/SiO₂ (A); y PtMo/SiO₂ (B). Condiciones de reacción: P = 30 bar, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6 s, H₂/DBF=69.1.

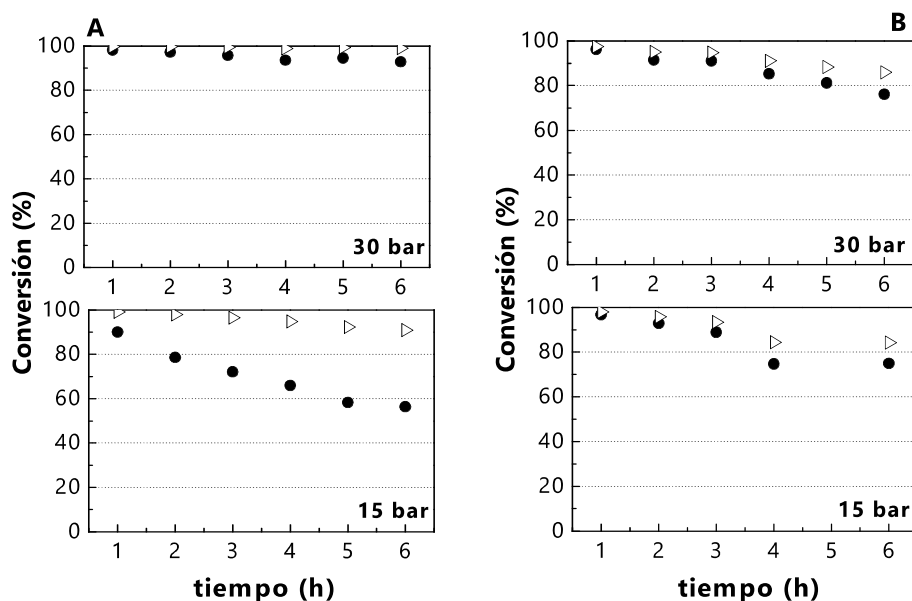


Figura 4.2. Evolución de la conversión (conversión total-triángulos y conversión HDO-círculos) con el tiempo de reacción a diferentes presiones de reacción para los catalizadores de PdMo/SiO₂ (A); y PtMo/SiO₂ (B). Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6 s, H₂/DBF=69.1.

Los catalizadores monometálicos también se evaluaron en la reacción de HDO de dibenzofurano, a 275 °C y 15 bar de presión de hidrógeno. Estos catalizadores no lograron alcanzar los valores de conversión mostrados por los catalizadores bimetalicos, siendo la mejor conversión obtenida la del catalizador Pt/SiO₂, el cual mostró una conversión de HDO del 55%. Cabe destacar que el catalizador monometálico de molibdeno no mostró ninguna actividad bajo las mismas condiciones de reacción.

La Figura 4.3 compara la actividad total y de HDO de los catalizadores monometálicos y bimetalicos tras seis horas de reacción a 275 °C y 15 bar de presión de hidrógeno. De esta gráfica se pueden extraer importantes conclusiones. A pesar de que el óxido de molibdeno no presentó actividad catalítica por sí sólo, tiene un papel muy importante

cuando se añade a un catalizador de metales nobles. Así, en los catalizadores bimetálicos, la capacidad de HDO mejoró si se compara con los catalizadores monometálicos. Por tanto, se puede pensar que el Mo promueve la reacción de hidrogenólisis.

Respecto a la distribución de productos obtenidos, éstos variaron con el nivel de conversión, es decir, dependen de la actividad catalítica. Los principales productos de reacción detectados fueron: biciclohexano (BCH), ciclohexilbenceno (CHB), dodecahidrodibenzofurano (DHDBF), tetrahidrodibenzofurano (THDBF), hexahidrodibenzofurano (HHDBF), 2-ciclohexilfenol (2-CHP), isómeros biciclohexil-2-en-3-ol (BCH-2en-3-ol) y ciclopentilmetilciclohexano (C-PE-ME-CH).

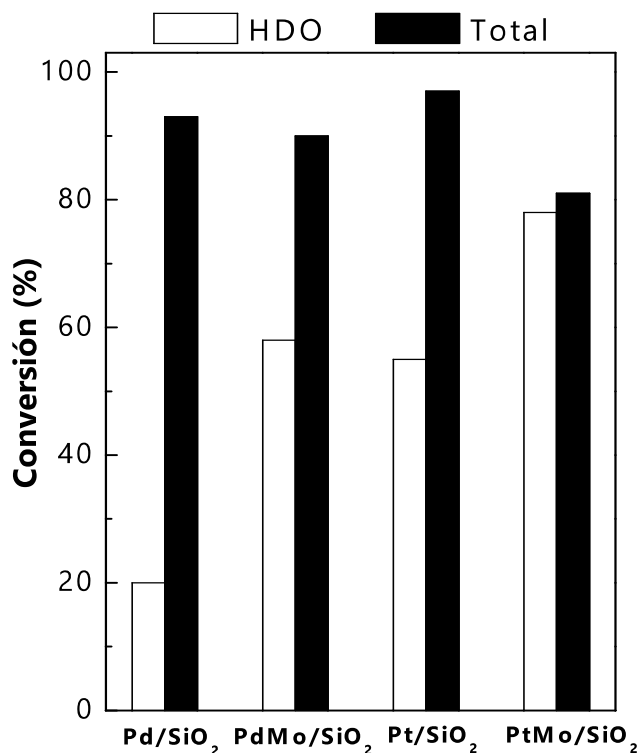


Figura 4.3. Conversión tras seis horas de reacción para los catalizadores mono y bimetálicos. Condiciones de reacción: $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 15\text{ bar}$, $LHSV = 3.6\text{ 1/h}$, $GHSV = 7200\text{ Ncc/g}_{\text{cat}}\text{h}$, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/\text{DBF} = 69.1$.

Tabla 4.1. Influencia de la temperatura sobre la selectividad tras seis horas de reacción para el PdMo/SiO₂ y el PtMo/SiO₂. Condiciones de reacción: P = 30 bar, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6s, H₂/DBF = 69.1

		PdMo/SiO ₂		PtMo/SiO ₂	
		250 °C	275 °C	250 °C	275 °C
% DESOXIGENADOS	CHB	0.2	0.7	0.8	3.3
	BCH	40.7	86.8	35.8	74.7
	CH	0.3	0.3	0.5	0.4
	C-PE-CH	3.1	4.1	5.7	6.3
	C-PE-ME-CH	1.7	1.7	3.8	2.2
% INTERMEDIOS OXIGENADOS	THDBF	1.1	1.0	4.5	2.5
	HHDBF	1.4	1.1	1.5	0.6
	2-CHP	0.4	0.8	4.2	6.9
	BCH-3-en-2-ol	16.4	3.4	6.7	3.2
	DHDBF	34.7	0.0	37.1	0.0

La Tabla 4.1 agrupa los datos de selectividad obtenidos por los catalizadores bimetálicos soportados después de seis horas de reacción a diferentes temperaturas y a 30 bar de presión de hidrógeno. Como se mencionó con anterioridad, los principales productos obtenidos fueron BCH, C-PE-CH y C-PE-ME-CH, como compuestos desoxigenados, y DHDBF, HHDBF, THDBF, isómeros BCH-3-en-2-ol y 2-CHP, como intermedios oxigenados. En todos los casos, el principal producto obtenido fue el BCH, y a 250 °C se obtuvo una gran proporción de intermedios oxigenados. La selectividad hacia BCH con el catalizador PdMo/SiO₂ fue del 41% a 250 °C y del 87% a 275 °C. En el caso del PtMo/SiO₂, estos valores fueron algo inferiores, 36% y 75% a 250 °C y 275 °C, respectivamente. Estos datos apuntan hacia la ruta de hidrogenación como la preferida, donde tiene lugar la saturación del anillo aromático. Los datos presentados indican que en el caso del catalizador PdMo/SiO₂, la hidrogenación se ve afectada por la

temperatura de reacción ya que la conversión total está cercana al 100% a ambas temperaturas de reacción, pero la eliminación de oxígeno es distinta. Además, a 250 °C se observó la presencia de un intermedio de reacción, el DHDBF, que no fue detectado a otra temperatura.

Tabla 4.2. *Influencia de la presión en la selectividad tras seis horas de reacción para el PdMo/SiO₂ y el PtMo/SiO₂. Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6s, H₂/DBF = 69.1.*

		PdMo/SiO ₂		PtMo/SiO ₂	
		15 bar	30 bar	15 bar	30 bar
% DESOXIGENADOS	CHB	11.4	0.7	12.3	3.3
	BCH	46.0	86.8	69.0	74.7
	CH	0.5	0.3	0.5	0.4
	C-PE-CH	0.0	4.1	4.6	6.3
	C-PE-ME-CH	0.0	1.7	1.9	2.2
% INTERMEDIOS OXIGENADOS	THDBF	10.7	1.0	2.3	2.5
	HHDBF	3.1	1.1	0.0	0.6
	2-CHP	11.5	0.8	7.1	6.9
	BCH-3-en-2-ol	16.4	3.4	2.3	3.2

Si se considera el efecto de la presión de reacción (Tabla 4.2), la saturación de los anillos aromáticos que conduce a BCH fue mucho mayor a 30 bar y más evidente para el catalizador PdMo/SiO₂, lo que sugiere que la capacidad de hidrogenación depende de la presión de hidrógeno empleada y principalmente con Pd como fase activa. Para este catalizador, la selectividad hacia BCH se mantuvo constante a 30 bar, pero a 15 bar disminuyó desde el 80% hasta el 50%. Esta caída en la selectividad a BCH conllevó un fuerte aumento de los intermedios oxigenados, lo que sugiere

que la pérdida de actividad sufrida por este catalizador en la reacción llevada a cabo a 15 bar, se debió a un bloqueo de los sitios donde se produce la ruptura del enlace C-O. En cambio, el patrón de selectividad que se observó con el catalizador PtMo/SiO₂ (Tabla 4.2) fue similar a ambas presiones de reacción. Se produjo una mayor cantidad de CHB a expensas de BCH a 15 bar.

Si comparamos ambos catalizadores bimetálicos, se puede decir que el catalizador PtMo/SiO₂ presenta un comportamiento más estable en la reacción estudiada. Además, el catalizador PdMo/SiO₂ fue mucho más sensible a los cambios de presión de hidrógeno empleada.

Por otro lado, los catalizadores monometálicos, probados a 275 °C y 15 bar, fueron menos activos y la distribución de productos fue diferente. Así, el catalizador monometálico Pd/SiO₂ dio como producto principal BCH-3-en-2-ol, mientras que el Pt/SiO₂ presentó mayor selectividad hacia C-PE-CH. Por ello, la adición de molibdeno a la fase activa resultó clave en la mejora de la actividad catalítica en la reacción de HDO, obteniendo rendimientos mayores hacia productos desoxigenados.

4.2. Caracterización de los catalizadores.

4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

En primer lugar se evaluaron las fases cristalinas presentes en los catalizadores frescos y usados en reacción mediante DRX. Los difractogramas correspondientes se muestran en la Figura 4.4. En todos los casos se observó una banda ancha entre 20° y 30° característica de materiales amorfos.

Si se consideran las muestras monometálicas (Figura 4.4 A), es reseñable que con tan sólo un 1% en peso de carga metálica en el catalizador de molibdeno se observen picos de difracción correspondientes al MoO₃ [PDF 00-005-0508], lo cual sugiere que la interacción con el

soporte es débil y, en consecuencia, todo el molibdeno debe estar en forma de MoO₃ másico. Sin embargo, en los catalizadores monometálicos basados en metales nobles (catalizadores frescos de Pt y Pd) no se detectó ninguna reflexión, lo que apunta a una alta dispersión de las especies cargadas. Este hecho contrasta con los difractogramas de las correspondientes muestras bimetálicas donde sí se observan reflexiones. Sin embargo, en los catalizadores bimetálicos, la co-impregnación del molibdeno con los metales nobles condujo a una mejor dispersión de las especies MoO₃ y/o especies de molibdeno menos cristalinas, pues no se observaron picos de difracción que pudieran asignarse a especies de molibdeno en ninguna de las muestras bimetálicas. No obstante, en el caso del catalizador PtMo/SiO₂, (Figura 4.4 B) se observaron tres reflexiones bien definidas a $2\theta = 39.7^\circ$, 46.3° y 67.3° , las cuales se asignaron a la fase Pt⁰ (PDF 00-001-1190). Tampoco se vieron reflexiones que indicaran la presencia de alguna fase de óxido de platino, ni antes ni después del test catalítico. Por contra, en el catalizador PdMo/SiO₂ sólo se identificó el óxido de paladio (PdO) en la muestra fresca, de acuerdo con la señal centrada a $2\theta = 33.8^\circ$ (PDF 00-041-1107). Sin embargo, tras el test catalítico, esta señal no se observó aunque sí aparecieron dos nuevas reflexiones a $2\theta = 40.1^\circ$ y 46.7° (PDF 03-065-6174), que se asignaron a Pd⁰ (debido a la reducción del óxido de paladio a paladio metálico bajo las condiciones de la reacción catalítica). La reflexión que se observa a 59.9° en el catalizador de PdMo usado (ver Figura 4.4 B4) corresponde a partículas de SiC que no se separaron eficientemente de la muestra usada. A partir de estos difractogramas, parece que el catalizador basado en PdMo muestra una mejor dispersión de la fase activa que el catalizador basado en PtMo. Para corroborarlo, se procedió a medir el tamaño de partícula aplicando la ecuación de Scherrer, y se obtuvo un tamaño de partícula de 20.6 nm para el PtMo y 8 nm para el PdMo. Por tanto, parece claro que ambos componentes de la fase activa en los catalizadores bimetálicos afectan a la dispersión.

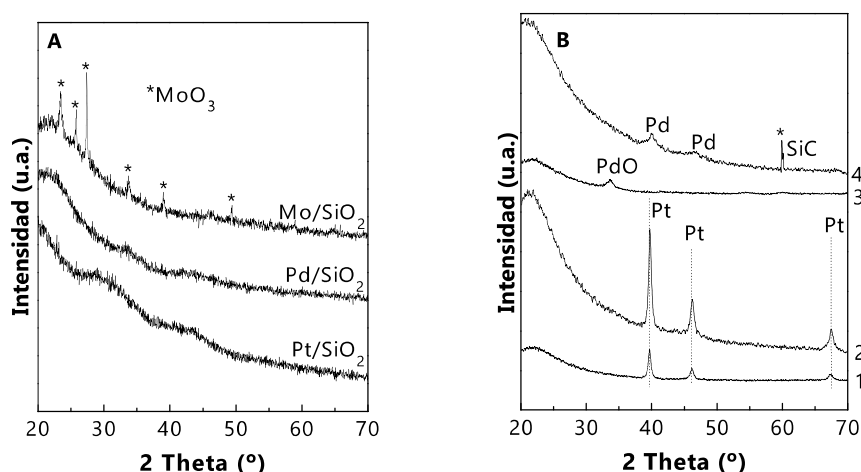


Figura 4.4. Difractogramas de A) muestras frescas monometálicas y B) muestras bimetalicas: 1) PtMo/SiO₂ fresco, 2) PtMo/SiO₂ después de reacción, 3) PdMo/SiO₂ fresco y 4) PdMo/SiO₂ después de reacción.

4.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C.

Las propiedades texturales de las muestras se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. La Figura 4.5 incluye también la isoterma del soporte (SiO₂). Los valores correspondientes de área superficial BET se muestran en la Tabla 4.3.

La isoterma del soporte puro es de tipo II, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [3], característica de sólidos con diámetros de poro que se encuentran en el rango del meso y macroporo y que, generalmente se atribuye a huecos entre partículas. Respecto a los catalizadores soportados, la principal diferencia apreciada fue el fuerte incremento en los volúmenes de N₂ adsorbido a presiones relativas mayores de 0.8, lo que indica la presencia de poros de mayor diámetro. Como se ha descrito para otros catalizadores [4], las partículas de la fase activa deben estar depositadas principalmente en los huecos interparticulares de la sílica, lo que explicaría este aumento en el volumen adsorbido a altas presiones

relativas. Si se consideran las muestras monometálicas, sus valores de superficie no difieren considerablemente en comparación con los valores de los catalizadores bimetalicos, como era de esperar considerando la baja carga metálica empleada.

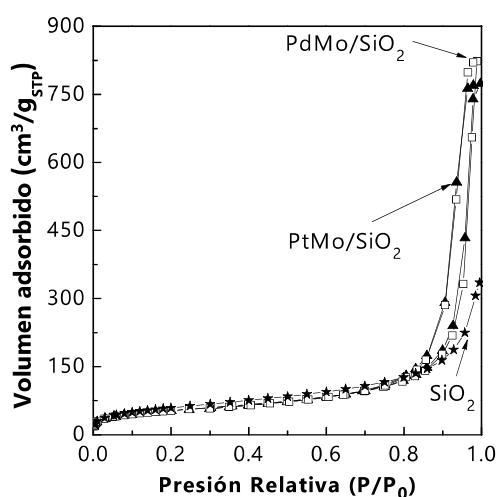


Figura 4.5. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte puro y de los catalizadores bimetalicos frescos.

Tabla 4.3. Propiedades texturales y ácidas de las muestras preparadas.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Acidez (μmol NH ₃ /g)			
		Débil ^a	Media ^b	Fuerte ^c	Total
SiO ₂	217	-	-	-	-
Mo/SiO ₂	161	434	78	0	512
Pd/SiO ₂	188	64	54	1	119
PdMo/SiO ₂	193	83	11	12	106
Pt/SiO ₂	188	30	33	4	67
PtMo/SiO ₂	192	61	35	19	115

^a NH₃ desorbido entre 100 y 300 °C.

^b NH₃ desorbido entre 300 y 500 °C.

^c NH₃ desorbido entre 500 y 800 °C.

4.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).

Con el objetivo principal de profundizar sobre la dispersión de la fase activa en las muestras preparadas, se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de transmisión. Las micrografías correspondientes al PtMo/SiO₂ se representan en la Figura 4.6, así como el correspondiente gráfico de distribución de tamaño de partícula. En este catalizador, se observó la presencia de partículas bien dispersas en el soporte, sin embargo también se pudo observar cómo parte de la fase activa se encontraba formando aglomerados de partículas (círculos amarillos). Respecto al tamaño de las partículas, la mayoría está en el intervalo de 1 a 4 nm, aunque también se encontró la presencia de partículas con tamaños de 10 a 14 nm.

En el caso del catalizador PdMo/SiO₂ (Figura 4.7) se observó la presencia de pequeñas partículas metálicas altamente dispersas en el soporte. Los tamaños de partículas se encuentran mayoritariamente en el intervalo entre 1 y 4 nm; aunque también se observaron partículas con tamaños de hasta 12-14 nm. Si se comparan las distribuciones de tamaño de partícula de ambos catalizadores bimetálicos, se puede ver cómo el catalizador PtMo/SiO₂ mostró una distribución de tamaño de partículas más estrecha. Sin embargo, este catalizador presentó algunos aglomerados de partículas metálicas que, por otra parte, apenas se observaron en el catalizador de PdMo (ver Figuras 4.6 A y 4.7 A). Estos datos son consistentes con los vistos previamente por DRX, donde el catalizador PtMo/SiO₂ mostró señales de difracción mucho más definidas que las de PdMo/SiO₂, lo que sugiere una mejor dispersión de la fase activa en este último caso.

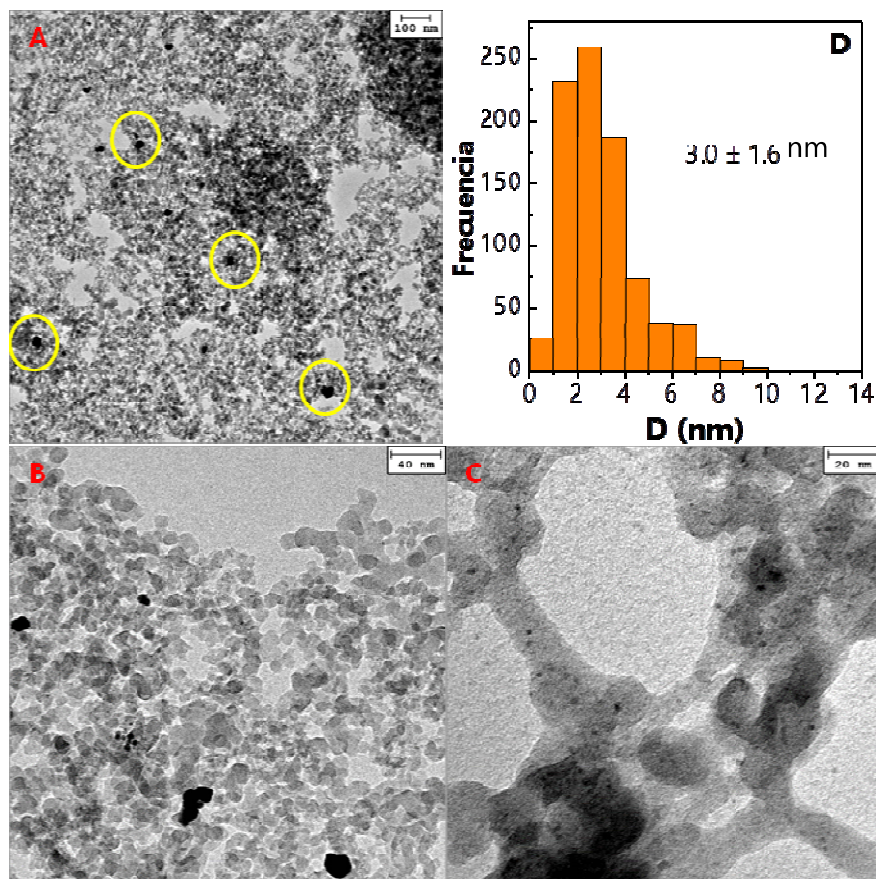


Figura 4.6. Micrografías (A, B y C) y distribución de tamaño de partícula (D) correspondiente al catalizador fresco de PtMo/SiO₂.

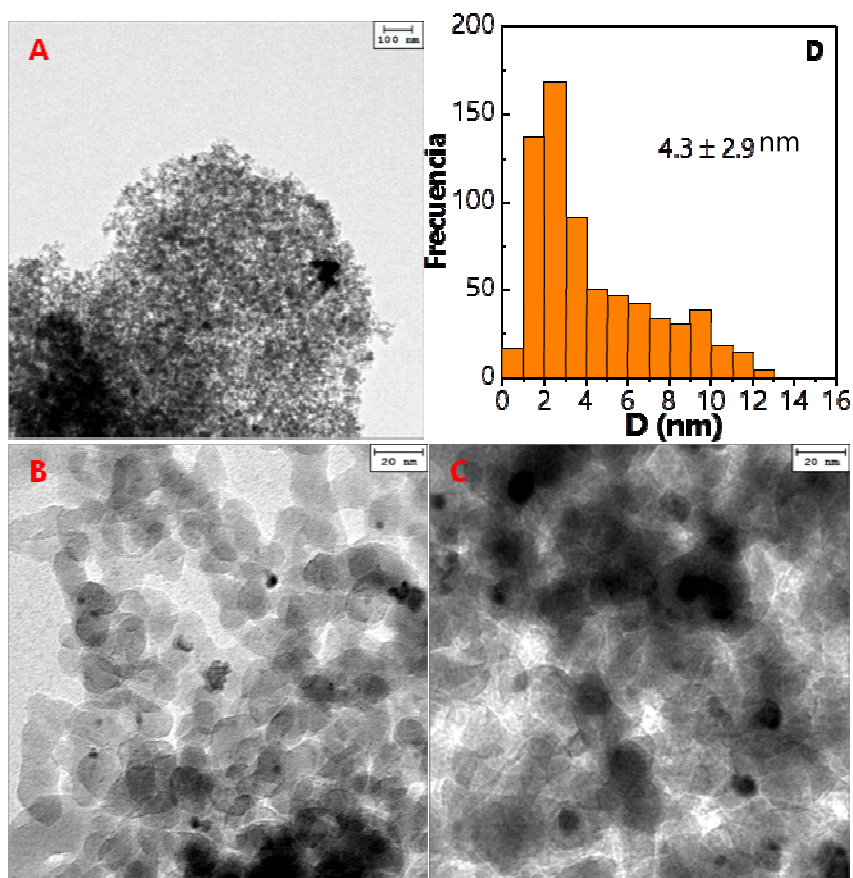


Figura 4.7. Micrografías (A, B y C) y distribución de tamaño de partícula (D) correspondiente al catalizador fresco de PdMo/SiO₂.

Además del análisis mediante TEM, se llevó a cabo un análisis de EDX para ver cómo se distribuyeron los elementos de ambos catalizadores en la superficie del soporte. Las micrografías obtenidas en modo STEM se representan en la Figura 4.8.

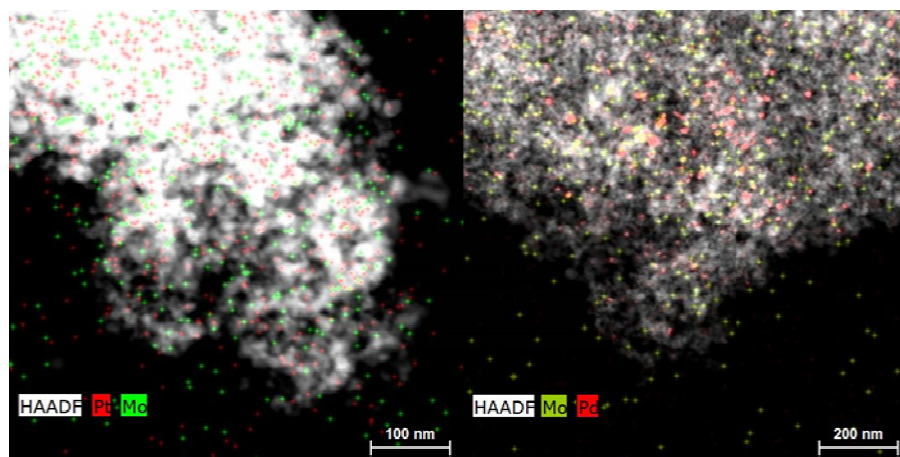


Figura 4.8. Resultados del mapeo EDX de los catalizadores PtMo/SiO₂ y PdMo/SiO₂.

Al analizar la distribución de los elementos sobre la superficie del soporte, se observó una distribución homogénea de ambos metales en los dos catalizadores. Además se distinguieron zonas donde el Mo y las partículas de metales nobles eran independientes y otras zonas donde ambos metales estaban en contacto directo.

4.2.4. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH₃).

La cantidad total de centros ácidos así como su fortaleza se determinaron mediante DTP-NH₃. Los valores de acidez (μmol NH₃/g) se incluyen en la Tabla 4.3 (página 133), excepto para el soporte puro, dado que éste apenas desorbió NH₃.

En el caso del catalizador Mo/SiO₂, la cantidad total de amoníaco desorbido fue mayor que en el resto de catalizadores, y su acidez principalmente de naturaleza débil. Este incremento de acidez, sin embargo, fue mucho más moderado en los catalizadores monometálicos de Pd y Pt. Sin embargo, la adición de molibdeno en los catalizadores bimetálicos dio lugar a un ligero aumento de acidez comparado con los monometálicos. Por tanto, estos datos apuntan nuevamente a una

interacción entre el metal noble y la especie de molibdeno que controla la acidez de la muestra resultante.

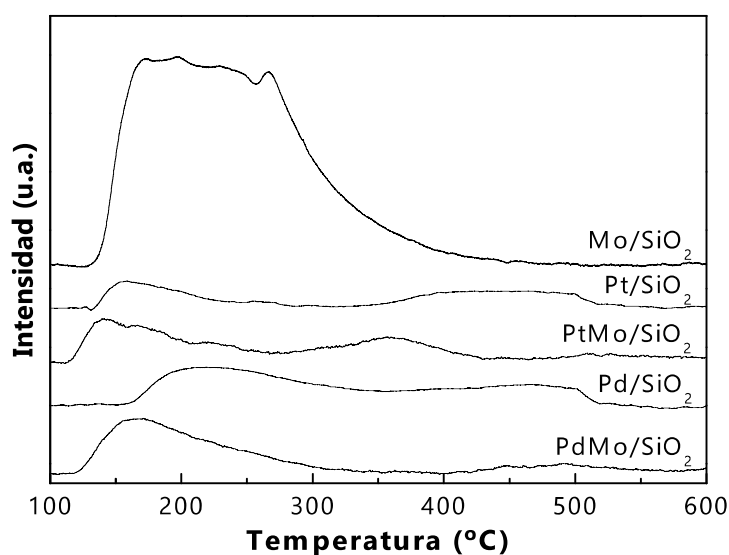


Figura 4.9. Señales de desorción termo-programada de NH_3 de los catalizadores frescos.

4.2.5. Reducción Termo-Programada de Hidrógeno (RTP- H_2).

La reducibilidad de las especies presentes en la superficie de los catalizadores se estudió mediante RTP- H_2 . Los correspondientes perfiles de reducción se pueden ver en la Figura 4.10.

En el caso del catalizador Mo/SiO_2 , se observó una banda ancha a temperaturas superiores a 400 °C, con un máximo a 520 °C, aunque cuando el experimento de RTP- H_2 estaba a punto de finalizar (700 °C), la línea de consumo de hidrógeno volvió a subir. Este resultado concuerda con otros descritos en la literatura para óxidos de molibdeno soportados sobre sílice [5, 6], donde se observan dos bandas anchas, y cuyo perfil de reducción es bastante diferente del perfil encontrado para la reducción del óxido de molibdeno puro, MoO_3 , el cual requiere temperaturas de reducción más

altas [7]. Respecto al origen de estas señales, la que aparece a menor temperatura se asignó a la reducción de MoO₃ a Mo(IV). En este caso, la integración de la curva a temperaturas inferiores a 650 °C dio lugar a un consumo de hidrógeno casi igual a la cantidad de molibdeno cargado en el reactor, lo que llevó a una relación molar de H₂/Mo = 1.01. De este modo, se asume que todo el Mo(VI) presente en la muestra se encuentra en forma de MoO₃, lo cual es consistente con los picos de difracción encontrados para esta muestra. Además, este MoO₃ soportado se puede reducir a Mo(IV) a temperaturas inferiores a 650 °C. Este resultado sugiere que la reducción total de molibdeno se previene en el intervalo de temperaturas estudiado, hecho que ha sido descrito anteriormente por otros autores [6].

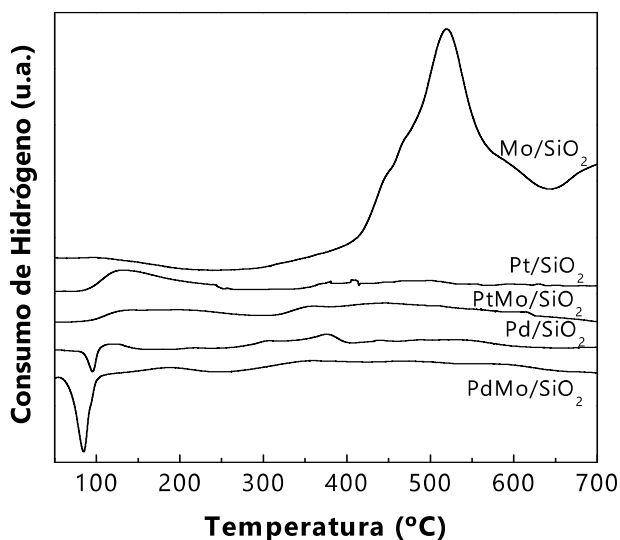


Figura 4.10. Perfiles de reducción termo-programada de H₂ de los catalizadores frescos.

Respecto a los catalizadores monometálicos que contienen metales nobles, las señales que se obtuvieron eran tan débiles que no fue posible cuantificarlas. Así, el catalizador Pt/SiO₂ mostró una banda débil y ancha centrada a 127 °C, que apenas representó el 6-8% del hidrógeno

requerido para reducir el Pt presente en la muestra (se asume que es óxido de Pt(II), como se discutirá más adelante). Esto indica claramente que casi todo el Pt presente en la muestra estaba en forma de Pt metálico, con partículas bien dispersas, y formadas como consecuencia de la descomposición de la sal precursora, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ [8]. De forma que este pequeño consumo de hidrógeno probablemente se debió a la reducción de las especies de óxido de Pt que se forman en la superficie de las partículas metálicas expuestas al aire [9]. Sin embargo, en el catalizador monometálico de Pd sólo se observó una señal negativa a 93 °C, que se asignó a la desorción de H_2 desde Pd^0 . No se detectaron señales significativas de consumo de H_2 a temperaturas más altas, por lo que se puede concluir que todas las especies de Pd se reducen a la forma metálica antes del experimento de RTP, durante la estabilización de la línea base. Hay que tener en cuenta que al estabilizar la línea base, la muestra está sometida a un flujo de H_2 a 45 °C y, en tales condiciones, el PdO formado durante la calcinación de la muestra puede reducirse y absorber H_2 [10, 11].

En el caso de los catalizadores bimetálicos (PtMo/SiO_2 y PdMo/SiO_2), los perfiles de reducción que se observaron eran muy similares a los obtenidos para el Pt/SiO_2 y el Pd/SiO_2 . En el catalizador bimetálico PtMo/SiO_2 , la banda centrada a 127 °C casi desaparece, mientras que la banda de desorción presente en el catalizador PdMo/SiO_2 llegó a ser más prominente. Con los datos de DRX, parece que el método de co-impregnación hubiese dejado una aglomeración parcial de las partículas de Pt^0 y PdO, respectivamente. Este hecho podría explicar el menor consumo de H_2 en el caso del catalizador bimetálico de platino si se asume que la señal se debe a la reducción del óxido de platino formado sobre la superficie de las partículas más grandes de Pt^0 . De forma similar, las partículas mayores de Pd^0 en la muestra bimetálica tendrían mayor capacidad de absorción de H_2 . Sin embargo, la característica más destacable de los perfiles de RTP de los catalizadores bimetálicos fue la ausencia de cualquier señal de consumo de H_2 a temperaturas superiores a

200-300 °C. Estos resultados contrastan con los descritos por otros autores [12], los cuales encontraron que, para catalizadores bimetalicos soportados, la presencia de partículas metálicas conducía a una disminución de la temperatura de reducción del MoO₃ a MoO₂, permaneciendo la intensidad de la señal casi inalterada. Este efecto se atribuyó a la activación de hidrógeno en las partículas metálicas y al posterior *spillover* en el soporte. Sin embargo, no se observó consumo de hidrógeno a alta temperatura asignado a la reducción de Mo(VI). Robinson y col. [13] observaron un comportamiento similar que explicaron sugiriendo que hay una mezcla suficiente de los dos metales como para evitar dominios grandes que actúen como bulk de Mo o como óxidos de Mo. Los resultados de mapeo (EDX) de estas muestras parecen apuntar en esta dirección. A pesar de que hay áreas donde ambos metales están en contacto directo, también se ha observado la presencia de partículas de Mo y metales nobles sin ningún tipo de interacción, así como especies de Mo altamente dispersas.

4.2.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La composición química en la superficie de los catalizadores frescos y usados se evaluó mediante XPS (Tabla 4.4).

Los espectros del Mo 3*d* (Figura 4.11 (A)) correspondientes a las muestras bimetalicas fueron bastante ruidosos y no están bien definidos, de forma que no fue posible realizar su deconvolución de manera precisa. En cambio, el espectro del Mo 3*d* correspondiente a la muestra Mo/SiO₂ sí estaba bien definido y su deconvolución se puede ver en la Figura 4.11 (B), donde se muestran dos contribuciones del doblete Mo 3*d*_{5/2} y Mo 3*d*_{3/2}, respectivamente. Al considerar la posición de la componente Mo 3*d*_{5/2}, se observó que hay dos señales a 232.1 eV y 233.3 eV, siendo la primera la más importante de ellas y la energía de enlace típica de las especies de Mo(VI) [14]. La contribución a 233.3 eV podría asociarse a especies de Mo(VI) que interactuaron de una manera más fuerte. En el caso de las muestras bimetalicas, los espectros de Mo 3*d* fueron bastante ruidosos

como ya se ha comentado y, por tanto, difíciles de asignar. No obstante, todos ellos estaban ligeramente desplazados a valores más bajos y se podría suponer que se debe a alguna interacción con el metal noble, como se sugiere a partir de los resultados de DTP.

Tabla 4.4. Valores de energía de ligadura para Pd 3d_{5/2}, Pt 4f_{7/2} y Mo 3d_{5/2}.

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)			Relación atómica superficial			
	Pd 3d _{5/2} o Pt 4f _{7/2}		Mo 3d _{5/2}	Pd(Pt)/Mo	Pd(Pt)/Si	Mo/Si	
	M ⁰	MO					
			Mo(VI)				
Mo/SiO₂	F		232.1			0.030	
Pd/SiO₂	F	335.4	337.0	-	0.0071		
Pt/SiO₂	F	71.4	72.8	-	0.0035		
PdMo/SiO₂	F	-	336.6	231.9	0.545	0.0017	0.0032
	U	335.1	336.7	232.5	0.583	0.0019	0.0033
PtMo/SiO₂	F	71.1	-	231.8	0.400	0.0011	0.0028
	U	71.1	72.5	231.8	0.300	0.0009	0.0028

F: catalizador fresco; U: catalizador usado.

M⁰: Pt⁰ o Pd⁰; MO: PtO o PdO.

Al estudiar los espectros del Pd 3d, se observaron dos picos principales correspondientes al doblete 3d_{5/2} y 3d_{3/2}. Cada uno de ellos se pudo descomponer en una o dos contribuciones, dependiendo del estado de oxidación del metal. Se puede ver en la Figura 4.12 (A) que, en el caso de la muestra fresca, la deconvolución de la señal del Pd 3d_{5/2} condujo a una sola componente centrada a 336.3 eV atribuible a la fase PdO [15]. Tras la catálisis, esta contribución disminuyó y apareció una nueva componente más intensa y con menor energía de ligadura, 335.1 eV, que se asoció a Pd⁰ metálico, lo que indica que el tratamiento del catalizador durante el test catalítico provocó la reducción parcial del PdO soportado. Este PdO restante puede ser debido a una reducción incompleta, aunque no debe descartarse la posibilidad de que las moléculas de agua formadas durante la reacción catalítica oxiden las partículas metálicas de Pd.

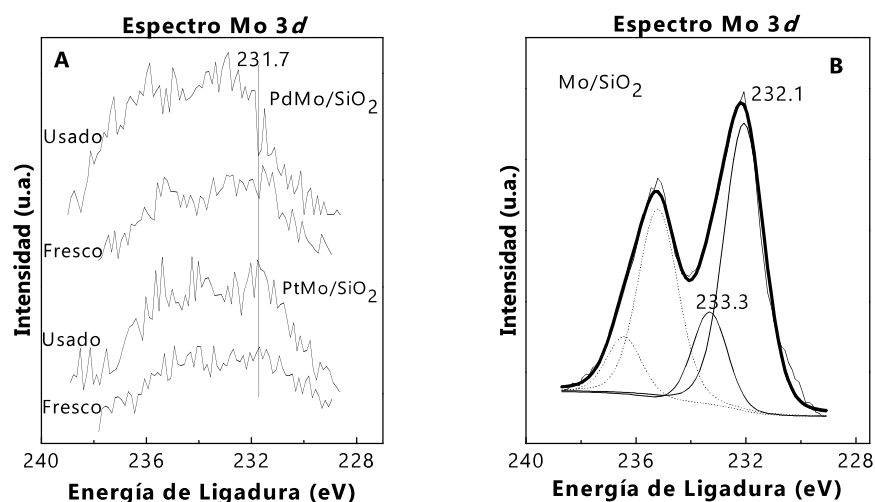


Figura 4.11. Espectros XPS en la región del Mo 3d para: A) PtMo/SiO₂ y PdMo/SiO₂ y B) Mo/SiO₂.

Con respecto al Pt, se utilizó el doblete $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ en el análisis de los espectros (Figura 4.12 (B)). En el caso del catalizador fresco de PtMo/SiO₂, el espectro sólo mostró un doblete, estando la componente $4f_{7/2}$ centrada a 71.1 eV, la cual se asignó a partículas de Pt⁰. Después del test catalítico, apareció un nuevo doblete más débil, cuya componente $4f_{7/2}$ estaba centrada a 72.5 eV, lo cual es característico de iones Pt²⁺ en la forma de PtO [16]. Aunque, dada la baja carga metálica de Pt en el catalizador PtMo/SiO₂, no debe descartarse la presencia de especies de Pt(II) en el catalizador fresco. Sin lugar a dudas, la mayoría de los átomos de Pt deben estar en el estado de valencia cero, por lo que esta nueva fase de óxido en el catalizador usado debe haber aparecido como consecuencia de la oxidación parcial de la fase metálica por el agua generada como subproducto durante la reacción de H₂O.

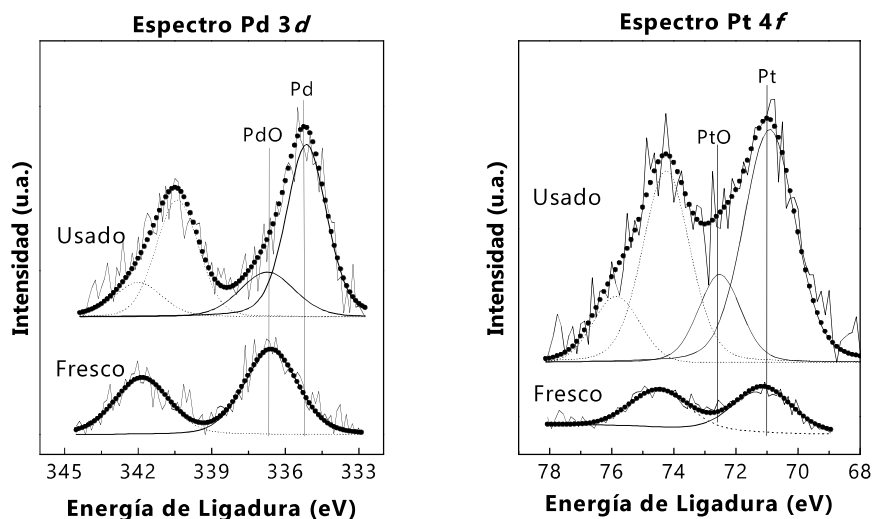


Figura 4.12. Espectros Pd 3d y Pt 4f de los catalizadores bimetálicos frescos y usados.

Con relación a la concentración atómica superficial (ver Tabla 4.4), se observó que la relación atómica metal noble/Si fue mayor en el caso del catalizador de Pd (fresco y usado), de acuerdo con la mejor dispersión observada en estos catalizadores con las técnicas de DRX y TEM. Más aún, después de reacción, no se observaron cambios significativos en ninguno de los dos catalizadores, lo que indica que la fase activa mantiene una buena estabilidad durante el test catalítico.

4.3. Correlación Estructura-Actividad.

Si se tienen en cuenta los datos obtenidos por otros autores, el molibdeno ha mostrado interesantes resultados en reacciones de HDO, presentando actividad en estado másico [17-19] y dependiendo del soporte empleado [20-22] para catalizadores soportados. Su actividad se relaciona con su capacidad para romper los enlaces C-O. La actividad del Mo en este tipo de reacciones parece estar directamente relacionada con especies de molibdeno parcialmente oxidadas (Mo^{5+} y Mo^{4+}) [20]. Incluso algunos investigadores han sugerido la presencia de fases que contienen

oxicarburos y oxicarbohidruros, es decir, MoO_xC_yH_z [18] para justificar su comportamiento. Al considerar las muestras bimetalicas, en la literatura no hay muchos trabajos sobre sistemas bimetalicos metal noble-Mo. Recientemente, Yohe y col. [23] prepararon una muestra bimetalica de PtMo conteniendo una alta carga metalica, y la estudiaron en la reaccion de HDO de varios bio-aceites derivados de la lignina. Estos autores observaron una mejora de la actividad en presencia de Mo. Robinson y col. [13] tambien observaron una mejora en la reaccion de HDO de m-cresol usando catalizadores de Pt a los que añadieron molibdeno. Estos autores, al usar sistemas PtMo/Al₂O₃ (5% en peso), explicados por estudios de DFT, observaron que la barrera para la tautomerización de m-cresol y la posterior desoxigenación era menor en presencia de Mo, y apuntan a la presencia de dos tipos de Mo en la superficie de la Al₂O₃: (1) Mo-Pt en un contacto lo suficientemente cercano como para tener un efecto sinérgico y (2) *clusters* de MoO₃. En nuestro caso, los datos de DTP, RTP y XPS concuerdan con este punto y no sólo en el caso del Pt, sino tambien en el caso del Pd. Los valores de DTP de las muestras bimetalicas demuestran que no se observa pico de desorción a alta temperatura como sí se observa en la muestra monometalica de molibdeno; asimismo, no se detecta un perfil de reducción correspondiente a la reducción del molibdeno en el caso de las muestras bimetalicas. Además, en los resultados de XPS, a pesar de que las señales eran bastante ruidosas, el máximo no está centrado a 228 eV, valor reportado para molibdeno metalico o aleaciones Pt-Mo [24]. Tampoco en el caso del Pd. Los datos de DRX tambien demostraron que la dispersión resultante de la mezcla metal noble-molibdeno era diferente a la que se observó en el caso de las muestras monometalicas. El hecho de que las reflexiones del Mo desaparezcan en las muestras bimetalicas, respalda la idea de que mezclar el metal noble con el Mo evita la formación de dominios grandes que actúan como bulk de Mo u óxidos de Mo. Por tanto, independientemente del metal noble empleado, la reducibilidad, acidez y dispersión de las especies de molibdeno cambian y posiblemente se asocia

a que tanto el metal noble como el Mo están lo suficientemente en contacto como para ejercer un efecto sinérgico. Este hecho se evidencia a partir de los resultados de EDX. Además, la adición de Mo provoca la misma mejora en términos de respuesta catalítica, una mejora en la actividad de hidrogenólisis de la muestra resultante, independientemente del metal noble empleado.

4.4. Conclusiones.

Se sintetizaron catalizadores bifuncionales basados en PtMo y PdMo soportados en sílice presentando buena actividad en la reacción de HDO, con altos valores de conversión y selectividad hacia productos desoxigenados. La caracterización de las muestras demostró que la dispersión de ambos componentes de la fase activa varía si se comparan con las muestras monometálicas y, en consecuencia, la dispersión del metal noble disminuye y la del molibdeno aumenta. Además, la acidez y la reducibilidad de los materiales resultantes también se vieron afectadas cuando las dos fases estaban presentes. Este hecho fue decisivo en el comportamiento catalítico del material resultante, mejorando en ambos casos la capacidad de hidrogenólisis de las muestras bimetálicas, siendo en todos los casos mucho mayor que la de sus homólogos monometálicos. También, el metal noble empleado ejerció un importante papel. Así, la muestra basada en Pd presentó mejor actividad de hidrogenación y la muestra que contiene Pt fue siempre más eficiente en la reacción de hidrogenólisis.

Referencias.

- [1] Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource technology*, 124 (2012) 470-477.
- [2] D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón, Incorporation of molybdenum into Pd and Pt catalysts supported on commercial silica for hydrodeoxygenation reaction of dibenzofuran, *Applied Catalysis A: General*, 547 (2017) 86-95.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure & Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [4] A. Infantes-Molina, E. Moretti, E. Segovia, A. Lenarda, E. Rodríguez-Castellón, Pd-Nb bifunctional catalysts supported on silica and zirconium phosphate heterostructures for O-removal of dibenzofurane, *Catalysis Today*, (2016).
- [5] R. Thomas, Characterization of silica-supported molybdenum oxide and tungsten oxide. Reducibility of the oxidic state versus hydrodesulfurization activity of the sulfided state*1, *Journal of Catalysis*, 84 (1983) 275-287.
- [6] H.M. Ismail, M.I. Zaki, G.C. Bond, R. Shukri, Temperature-programmed reduction of MoO_x/SiO_x and MoO_x/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis*, 72 (1991) L1-L12.
- [7] I. Halasz, A. Brenner, M. Shelef, K.Y. Simon Ng, Preparation and characterization of PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 82 (1992) 51-63.
- [8] J.O. Hernandez, E.A. Choren, Thermal stability of some platinum complexes, *Thermochimica Acta*, 71 (1983) 265-272.
- [9] X. Wei, A.-Q. Wang, X.-F. Yang, L. Li, T. Zhang, Synthesis of Pt-Cu/SiO₂ catalysts with different structures and their application in

hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121-122 (2012) 105-114.

[10] W. Juszcyk, Characterization of supported palladium catalysts *1III. Pd/Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 120 (1989) 68-77.

[11] C.-B. Wang, H.-K. Lin, C.-M. Ho, Effects of the addition of titania on the thermal characterization of alumina-supported palladium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180 (2002) 285-291.

[12] J.R. Grzechowiak, I. Wereszczako-Zielińska, J. Rynkowski, M. Ziółek, Hydrodesulphurisation catalysts supported on alumina-titania, *Applied Catalysis A: General*, 250 (2003) 95-103.

[13] A. Robinson, G.A. Ferguson, J.R. Gallagher, S. Cheah, G.T. Beckham, J.A. Schaidle, J.E. Hensley, J.W. Medlin, Enhanced Hydrodeoxygenation of m-Cresol over Bimetallic Pt–Mo Catalysts through an Oxophilic Metal-Induced Tautomerization Pathway, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 4356-4368.

[14] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 2660-2669.

[15] G. Beketov, B. Heinrichs, J.P. Pirard, S. Chenakin, N. Kruse, XPS structural characterization of Pd/SiO₂ catalysts prepared by cogelation, *Applied Surface Science*, 287 (2013) 293-298.

[16] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon, Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 597-601.

[17] T. Prasomsri, T. Nimmanwudipong, Y. Román-Leshkov, Effective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates into unsaturated hydrocarbons by MoO₃ using low H₂ pressures, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 1732.

- [18] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 2660.
- [19] M.W. Nolte, J. Zhang, B.H. Shanks, Ex situ hydrodeoxygenation in biomass pyrolysis using molybdenum oxide and low pressure hydrogen, *Green Chem.*, 18 (2016) 134-138.
- [20] M. Shetty, K. Murugappan, T. Prasomsri, W.H. Green, Y. Román-Leshkov, Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol, *Journal of Catalysis*, 331 (2015) 86-97.
- [21] L. Xu, Z. Han, Y. Zhang, Y. Fu, In situ synthesis of molybdenum oxide@N-doped carbon from biomass for selective vapor phase hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols under H₂ atmosphere, *RSC Adv.*, 6 (2016) 108217-108228.
- [22] V.O.O. Gonçalves, C. Ciotonea, S. Arrii-Clacens, N. Guignard, C. Roudaut, J. Rousseau, J.-M. Clacens, S. Royer, F. Richard, Effect of the support on the hydrodeoxygenation of m-cresol over molybdenum oxide based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2017).
- [23] S.L. Yohe, H.J. Choudhari, D.D. Mehta, P.J. Dietrich, M.D. Detwiler, C.M. Akatay, E.A. Stach, J.T. Miller, W.N. Delgass, R. Agrawal, F.H. Ribeiro, High-pressure vapor-phase hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to hydrocarbons by a PtMo bimetallic catalyst: Product selectivity, reaction pathway, and structural characterization, *Journal of Catalysis*, 344 (2016) 535-552.
- [24] A.M. Robinson, M.M. Montemore, S.A. Tenney, P. Sutter, J.W. Medlin, Interactions of Hydrogen, CO, Oxygen, and Water with Molybdenum-Modified Pt(111), *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 26716-26724.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 5

*Catalizadores de Mo, Pt y Pd soportados
sobre PPH*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Resumen.

En el capítulo 4 se puso de manifiesto los interesantes resultados mostrados por las fases activas PtMo y PdMo en la reacción de HDO utilizando sílice comercial como soporte. En bibliografía, como se indicó en el capítulo introductorio, la actividad de HDO está muy ligada al soporte empleado. Con estas premisas se propuso sintetizar una familia de catalizadores monometálicos y bifuncionales basados en Mo, Pt y Pd soportados sobre una heteroestructura laminar de fosfato de zirconio (PPH), puesto que la acidez de este material podría proporcionar la bifuncionalidad requerida. La elección de este soporte se debió a que presenta altos valores de área superficial (450-600 m²/g) y moderada acidez (1.0–1.60 mmol NH₃/g) [1]. Además, este material presenta buenos resultados como soporte catalítico en reacciones de hidrogenación [2, 3]. Los resultados más relevantes de este capítulo se han publicado en la Revista Científica Dalton Transactions [4].

5.1. Estudio catalítico.

Los catalizadores monometálicos (Mo/PPH, Pt/PPH y Pd/PPH) se estudiaron en la reacción de HDO de DBF. La reacción se llevó a cabo a 275 °C y 15 bar de H₂. Los datos más relevantes en términos de conversión total y conversión de HDO se incluyen en la Figura 5.1. El Catalizador Mo/PPH no presentó actividad alguna en esta reacción. Conviene subrayar, que se estudió el soporte PPH sin metal soportado y tampoco mostró actividad catalítica.

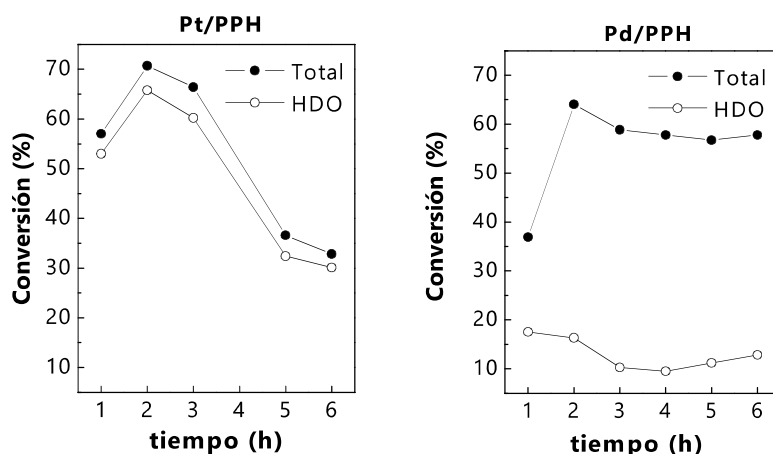


Figura 5.1. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para los catalizadores Pt/PPH y Pd/PPH. Condiciones de reacción: $P = 15$ bar, $T = 275$ °C, $LHSV = 3.6$ 1/h, $GHSV = 7200$ Ncc/g_{cat}h, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF=69.1$.

A partir de esta figura se observa que ambos catalizadores muestran un aumento de conversión hasta la segunda hora de reacción, que está asociado al acondicionamiento de la superficie del catalizador, conocido como período de inducción. Si comparamos ambos catalizadores, la conversión total alcanza un valor máximo del 72% para Pt/PPH y del 65% para Pd/PPH a la segunda hora de reacción. A partir de ese punto, el catalizador de Pt sufre una pérdida de conversión importante, alcanzando un 33% tras 6 horas de reacción. El catalizador con Pd sufre una ligera pérdida de conversión, pero presenta un comportamiento estable tras 6 horas, con un valor de conversión total cercano al 60%.

Si observamos los datos de conversión de HDO, cabe destacar que el catalizador con Pt presenta valores similares de conversión total y de HDO. En cambio, con el catalizador de Pd ambas conversiones son diferentes, siendo la conversión de HDO mucho menor que la conversión total. Estos datos indican que el catalizador con Pt convierte las moléculas de HDO principalmente en productos sin oxígeno; en cambio, el Pd, aunque presenta un comportamiento más estable, no transforma todo el DBF en productos desoxigenados, sino que una parte importante se transforma en intermedios oxigenados, como se verá a continuación.

En este sentido, los productos de reacción identificados para estos catalizadores fueron:

- Compuestos no oxigenados: ciclopentilciclohexano (C-PE-CH) y ciclohexano (CH) y, en menor medida, biciclohexano (BCH), ciclohexilbenceno (CHB) y ciclopentilmetilciclohexano (C-PE-ME-CH).
- Intermedios oxigenados: 2-ciclohexilfenol (2-CHP), 2,3,4,4a,9,9a-hexahidrodibenzofurano (HHDBF), 2,3,4,9-tetrahidrodibenzofurano (THDBF) y los isómeros biciclohexil-2-en-3-ol (BCH-3-en-2-ol).

La Figura 5.2 muestra la selectividad tras seis horas de reacción de los catalizadores Pt/PPH y Pd/PPH. Se observó cómo la selectividad depende fuertemente de la fase activa. En este sentido, el Pt/PPH dio lugar a compuestos libres de oxígeno, principalmente C-PE-CH y CH (Figura 5.2 A). Otros compuestos desoxigenados (BCH, CHB y C-PE-ME-CH) se obtuvieron en cantidades no superiores al 10%, y como compuesto oxigenado tan sólo se obtuvo una pequeña cantidad de 2-CHP. La selectividad hacia compuestos no oxigenados obtenida por el Pt/PPH resultó ser bastante mejor que la selectividad mostrada por el Pd/PPH (Figura 5.2 B), donde la molécula de DBF se transformó principalmente en intermedios que contenían oxígeno en su estructura. Así, el compuesto mayoritario fue 2-CHP, seguido de HHDBF. Otros compuestos oxigenados

que se detectaron en menor medida fueron THDBF y BCH-3-en-2-ol. Las cantidades de compuestos desoxigenados obtenidas por el Pd/PPH no superaron en ningún caso el 15% de selectividad, siendo los productos mayoritarios C-PE-CH y CH y en menor proporción BCH y CHB.

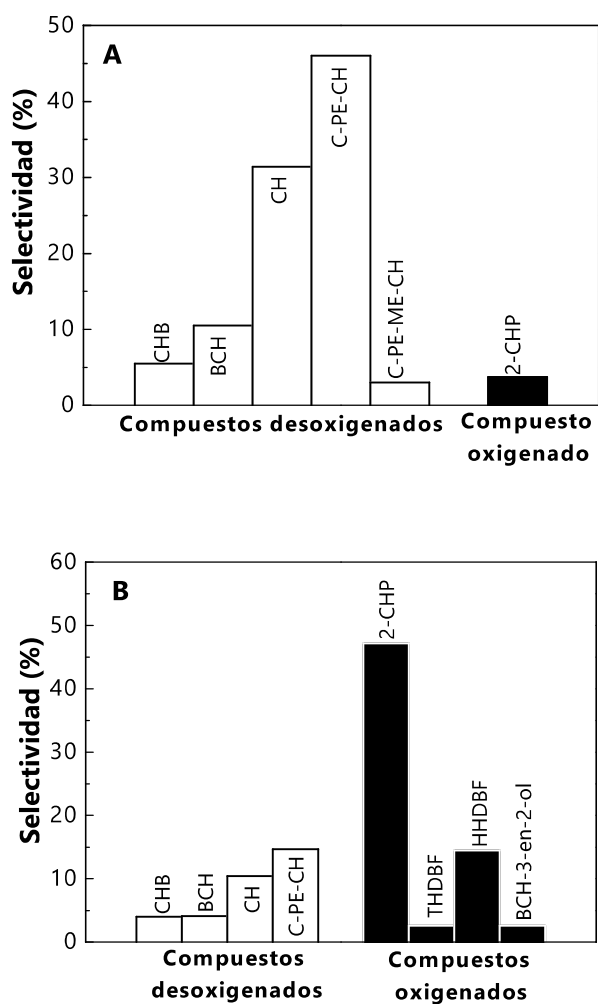


Figura 5.2. Selectividad de los productos tras seis horas de reacción para las muestras A) Pt/PPH y B) Pd/PPH. Condiciones de reacción: $P = 15$ bar, $T = 275$ °C, $LHSV = 3.6$ 1/h, $GHSV = 7200$ Ncc/ $g_{cat}h$, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF=69.1$.

A la vista de los resultados obtenidos, resulta evidente que la fase activa empleada es la que gobierna la actividad y selectividad de la reacción estudiada. Los resultados de caracterización, que a continuación se detallan, ayudarán a comprender los datos de actividad catalíticos presentados.

5.2. Caracterización de los catalizadores.

5.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

El material empleado como soporte (PPH) es el resultado de la formación de galerías de sílice dentro del espacio interlaminar del fosfato laminar de zirconio expandido (CTMA-Zr). Tras calcinar el soporte para eliminar el surfactante, la estructura se mantuvo y se formó un material poroso. Este material se estudió mediante DRX a bajo ángulo, obteniéndose un único pico de difracción (Figura 5.3 A) correspondiente al PPH. No se observaron líneas de difracción a altos ángulos (Figura 5.3 B), lo que indica que la sílice o el fosfato de zirconio no se segregaron durante el proceso de síntesis del soporte.

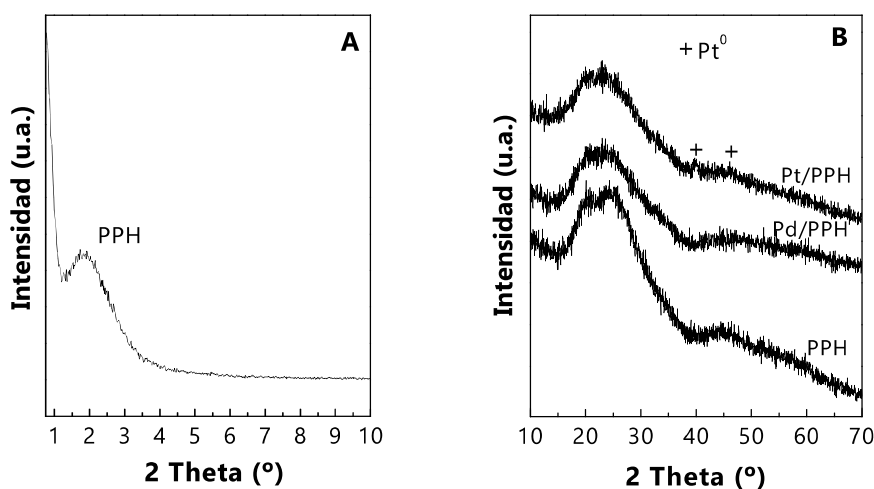


Figura 5.3. Difractograma de rayos X, A) del soporte (PPH) a bajo ángulo y B) del PPH y las muestras frescas (Pt/PPH y Pd/PPH) a alto ángulo.

La incorporación de los metales nobles (Pt y Pd) en la estructura porosa del PPH no modificó el patrón de difracción del soporte, probablemente debido a la alta dispersión de la fase activa y a la baja carga metálica empleada. Tan sólo en la muestra de Pt se vieron dos pequeñas señales a $2\theta = 39.7^\circ$ y 46.3° , que se asocian a la presencia de platino metálico (PDF 00-001-1190) formado durante el proceso de calcinación.

5.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$.

La información referente a las propiedades texturales de los materiales sintetizados, se obtuvo mediante adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$. Las isotermas se representan en la Figura 5.4. Tanto el soporte como los catalizadores mostraron isotermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, típicas de materiales mesoporosos. Además, las tres muestras presentaron un ciclo de histéresis estrecho a presiones relativas entre 0.45 y 0.99, debido a la condensación capilar en los mesoporos [5]. Ésta histéresis, de tipo H4, es típica de materiales que contienen tanto microporos como mesoporos [6]. Los valores de superficie BET, volumen y diámetro de poro se incluyen en la Tabla 5.1. La tendencia observada fue que la incorporación de los metales nobles en la estructura porosa condujo a una disminución del área superficial, aunque la forma de las isotermas se mantuvo. El Pt/PPH sólo sufrió una disminución del área superficial BET en el intervalo de presiones relativas bajas y, a altas presiones, presentó un fuerte incremento, lo que indica la presencia de poros de mayor tamaño. En cambio, la disminución de área superficial BET en el caso del Pd/PPH fue más acusada y tuvo lugar en todo el intervalo de presiones relativas. Los valores de volumen de poro siguieron la misma tendencia que el área superficial BET. En cambio, el diámetro de poro se incrementó después de incorporar el metal noble.

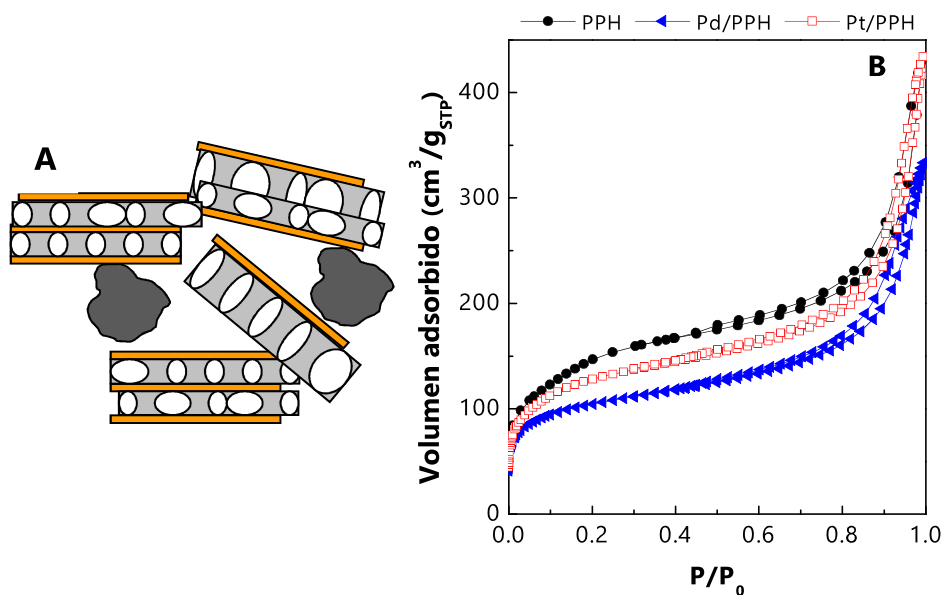


Figura 5.4. A) Representación esquemática de la porosidad adicional creada debido a la interacción de nanopartículas de mayor tamaño con el soporte y B) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del PPH y los correspondientes catalizadores.

Con relación al diámetro de poro, si se compara el diámetro de poro del soporte con el de los catalizadores, el mayor diámetro de poro de los dos catalizadores podría deberse a la formación de porosidad adicional debida a la presencia de nanopartículas de mayor tamaño que no pueden entrar en los canales de la sílice y por tanto se quedan fuera de estos, entre las capas (ver Figura 5.4. A) [7]. Este efecto es más importante en el caso del catalizador Pt/PPH, debido a que posee una cantidad más elevada de partículas de mayor tamaño que el diámetro de poro del soporte puro. Este hecho se ve claramente en la isoterma de adsorción, donde se observa un aumento significativo en los valores adsorbidos a presiones relativas mayores.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de las muestras preparadas.

Muestra	S_{BET} (m ² /g) ^a	V_{p} (cm ³ /g)	d_{p} (nm) ^b
PPH	687	0.79	4.65
Pd/PPH	377	0.52	5.47
Pt/PPH	465	0.67	5.76

^a S_{BET} : Área superficial específica Brunauer, Emmett y Teller.

^b d_{p} : Diámetro medio de poro calculado con la ecuación $4V/A$.

5.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (STEM-EDX).

La distribución de las partículas metálicas sobre la estructura del PPH se estudió mediante TEM y STEM-EDX. Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran las correspondientes micrografías, distribución de tamaño de partícula y análisis STEM-EDX de los catalizadores frescos.

La muestra que contiene Pt tuvo una distribución de tamaño de partículas amplia, con un diámetro medio de partícula metálica (5.7 nm) mayor que el diámetro de poro de la estructura laminar pilareada (4.6 nm) y por lo tanto se espera que haya una distribución bimodal del Pt sobre el PPH, de forma que las partículas metálicas pequeñas (<4.6 nm) se alojarían en el interior de los poros del PPH, mientras que las de mayor tamaño (>4.6 nm) quedarían localizadas entre las láminas del soporte. En la Figura 5.5 se puede ver cómo las partículas de Pt más grandes se localizan en el exterior de la estructura soporte. La muestra de Pd en cambio (Figura 5.6), mostró una distribución de tamaño de partícula más homogénea, con un tamaño medio de partícula inferior a 3 nm, confirmado mediante EDX. De hecho, el Pd (puntos rojos) se localizó sobre toda la muestra en forma de pequeñas partículas, sin aglomerados. Así, el diámetro medio de partícula fue inferior al diámetro de poro del PPH, lo cual indica que las nanopartículas de Pd se localizaron principalmente en las galerías del soporte. Por tanto, la

dispersión de los metales nobles fue mejor en el caso del Pd, hecho que se corrobora con los resultados de DRX y las propiedades texturales.

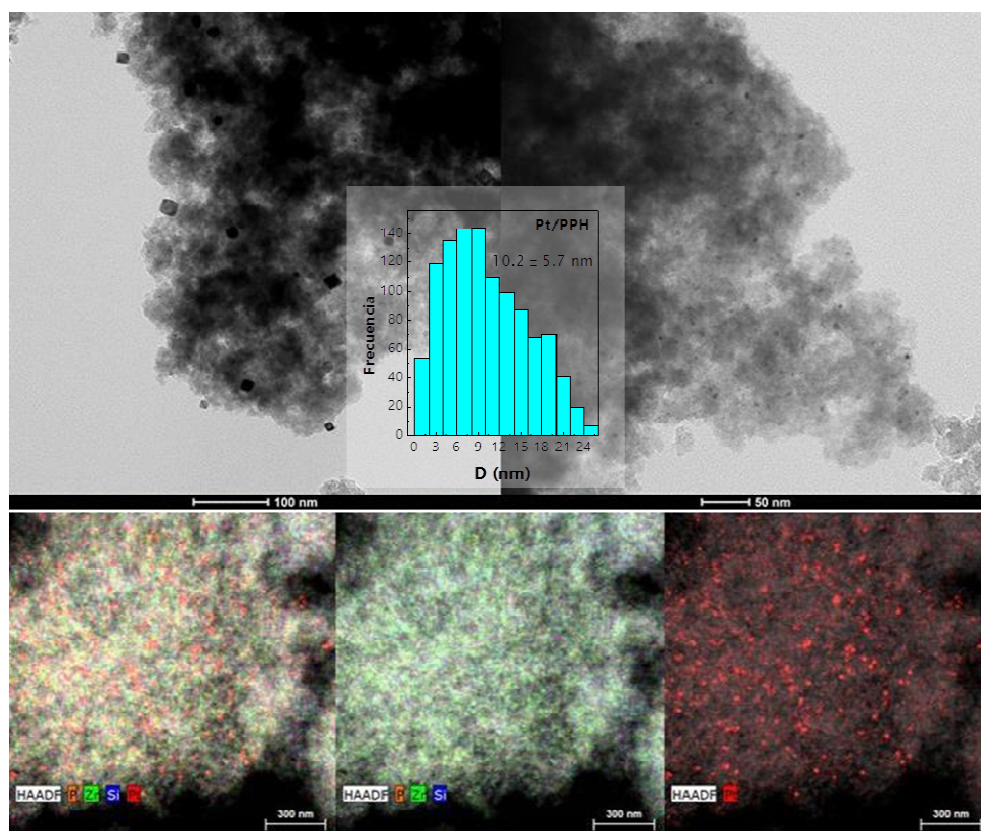


Figura 5.5. Micrografías obtenidas mediante TEM, distribución de tamaño de partícula y mapeo EDX correspondiente a la muestra Pt/PPH.

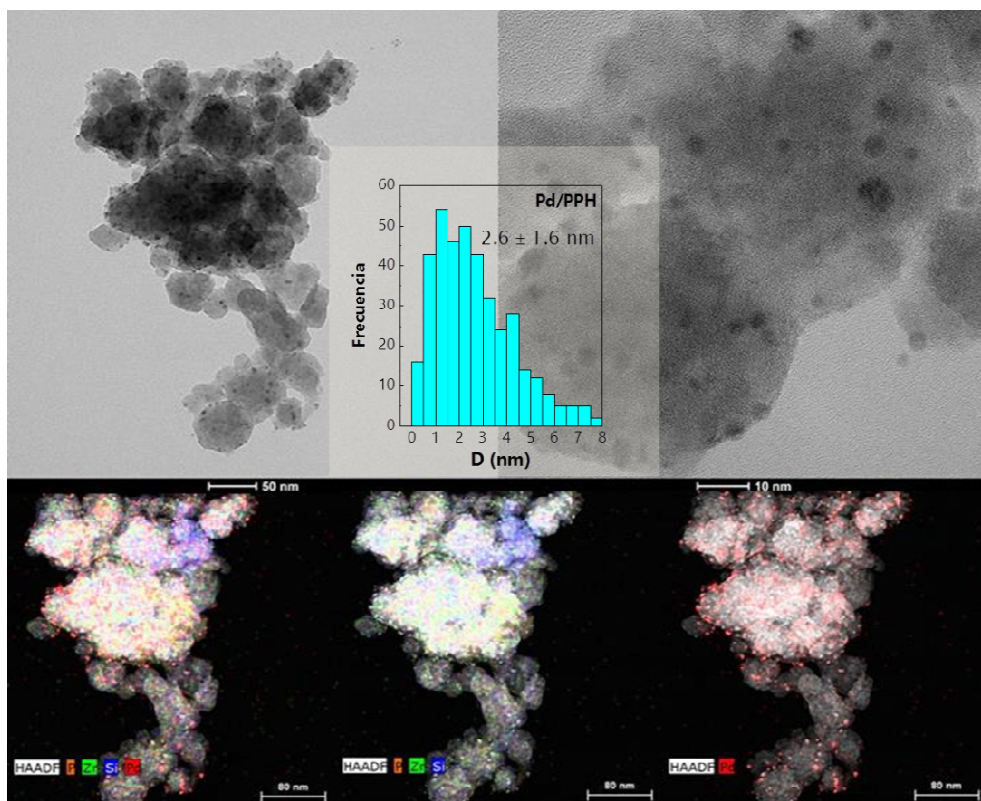


Figura 5.6. Micrografías obtenidas mediante TEM, distribución de tamaño de partícula y mapeo EDX correspondiente a la muestra Pd/PPH.

5.2.4. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN).

Con el objetivo de estudiar la interacción de los metales nobles con la estructura del fosfato, se realizó un estudio por RMN en estado sólido de las señales ^{29}Si y ^{31}P . Así se pueden dilucidar los posibles cambios en el entorno de coordinación del Si y del P después de la incorporación de los metales nobles (Figura 5.7).

El espectro de RMN del ^{29}Si se realizó tanto para el soporte puro como para las muestras con Pt y Pd (Figura 5.7 (A)). En todos los casos se registraron dos señales principales, localizadas a -111 y -101 ppm, las cuales se deben a unidades $\text{Si}(\text{OSi})_x(\text{OH})_{4-x}$, donde $x = 4$ (Q^4) y $x = 3$ (Q^3), respectivamente [8]. La pequeña contribución a -91 ppm podría asignarse a

especies $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ (Q^2) [9]. En el caso del soporte PPH, se localizó otra señal hacia valores menos negativos de desplazamiento químico, -86 ppm, que desapareció tras la incorporación del metal noble. Parece que estas especies son aquellas que interactúan con los metales nobles. En bibliografía, esta banda se asigna a grupos Si-OH y por lo tanto se espera que estos sitios ácidos sean los afectados por la deposición de los metales nobles.

El espectro de la señal ^{31}P (Figura 5.7 (B)) presentó en todos los casos cuatro señales a aproximadamente -6.6, -13.3, -21.2 y -26.6 ppm. En bibliografía estas bandas se asignan a fósforo tetraédrico con conectividad uno, dos, tres y cuatro respectivamente [10, 11], es decir, las especies $(\text{OH})_3\text{PO}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2$, $(\text{OH})\text{PO}_3$ y PO_4^{3-} . Después de la incorporación del metal, la contribución de las especies que contienen grupos P-OH (señales a -13.3 ppm y -21.2 ppm) fueron menos importantes, lo que sugiere que estas especies son las implicadas en la interacción con los metales. Para profundizar en esta idea, se analizaron los espectros utilizando el software DMfit para evaluar el porcentaje de cada contribución. La Figura 5.7 (C) presenta el espectro descompuesto de la muestra PPH y la Tabla 5.2 muestra los resultados cuantitativos de la deconvolución de los otros espectros. Como se observa en esta tabla, los porcentajes de las bandas correspondientes a los grupos $(\text{HPO}_4)^{2-}$ y $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ [12] de las muestras que contienen Pt y Pd (-13 y -21 ppm respectivamente) fueron mucho menores que en el caso del PPH, lo que indica que estas especies son las afectadas por la presencia de los metales nobles. Estos resultados podrían explicar las propiedades ácidas de estos materiales.

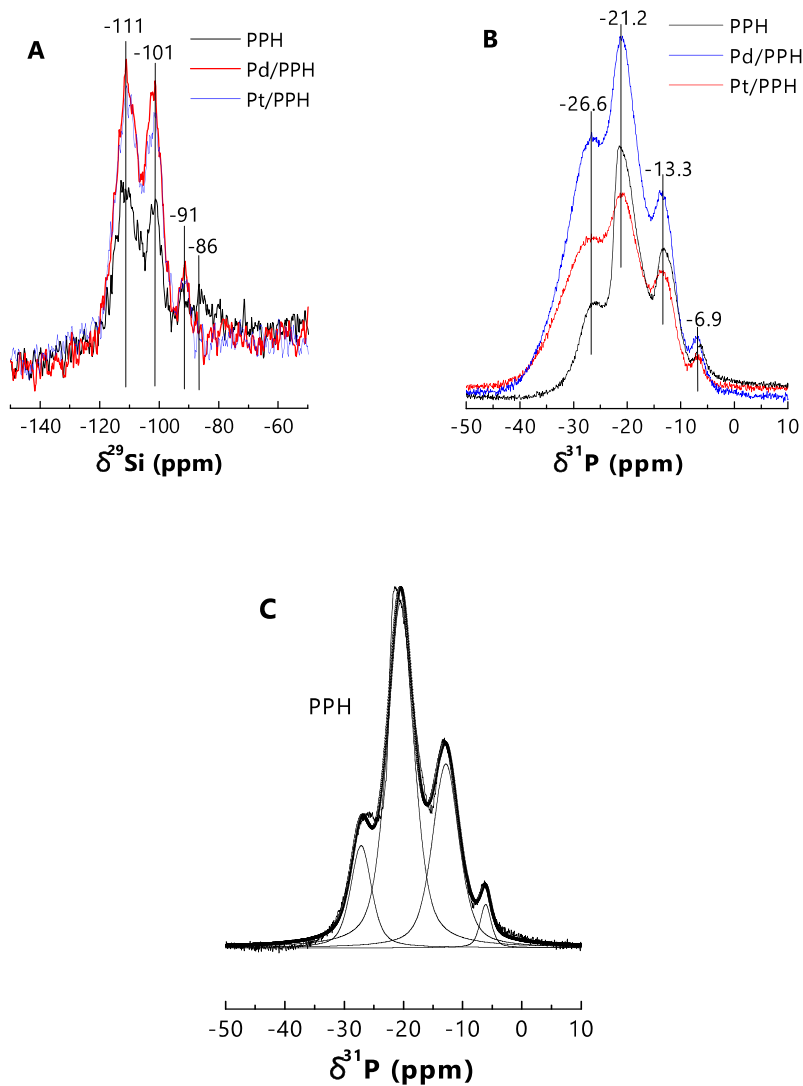


Figura 5.7. Espectros A) ^{29}Si , B) ^{31}P de RMN en estado sólido correspondientes al soporte y los metales nobles soportados y C) descomposición de la señal ^{31}P de RMN en estado sólido correspondiente al material PPH.

Tabla 5.2. Posición de la banda ^{31}P y contribución de cada banda.

PPH		Pt/PPH		Pd/PPH	
δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
-6.1	2.9	-6.6	1.4	-6.7	1.7
-12.8	29.3	-13.1	18.2	-13.1	18.5
-20.5	55.1	-20.4	35.5	-20.4	39.9
-27.1	12.7	-28.0	42.6	-27.7	40.4

5.2.5. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH₃).

A raíz de los resultados obtenidos en RMN en estado sólido, y para poder determinar la acidez presentada por estos materiales, las muestras se analizaron mediante DTP-NH₃. La Figura 5.8 muestra las curvas de desorción obtenidas para cada muestra y la Tabla 5.3 la cantidad de NH₃ desorbido ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ y $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) por cada muestra.

Los tres materiales presentaron una banda amplia de desorción, con un máximo centrado a 170 °C. El soporte (PPH) dibujó un pequeño hombro a 250 °C y, en este caso, la desorción de amoníaco se completó a 550 °C. Después de incorporar el metal noble, el perfil de desorción fue menos intenso, lo que indica que el número de sitios disponibles para absorber NH₃ en estos materiales era menor. Por otra parte, el perfil de desorción de la muestra basada en Pd fue similar a la del soporte, sin embargo, el perfil obtenido para la muestra de Pt fue ligeramente diferente, de forma que la desorción principal se produjo a baja temperatura y se completó a 350 °C.

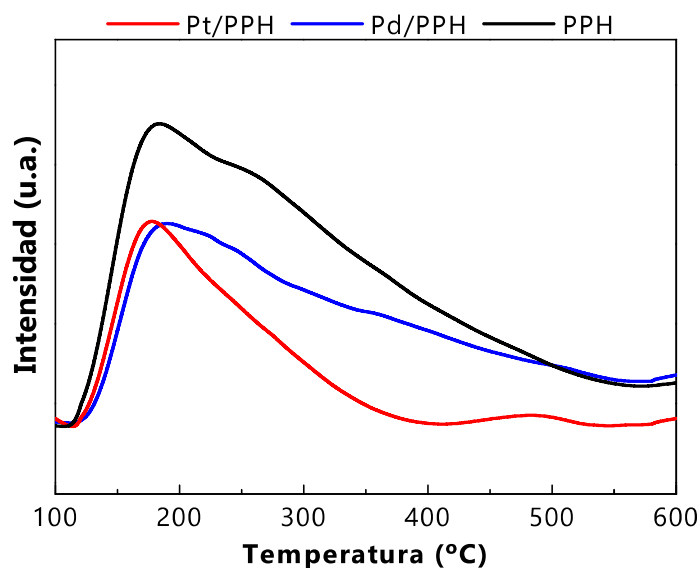


Figura 5.8. Curvas de DTP-NH₃ del soporte y los catalizadores.

Tabla 5.3. Propiedades ácidas de los catalizadores frescos y el soporte, determinadas mediante DTP-NH₃.

Muestra	Acidez (μmol NH ₃ /g)				Acidez (μmol NH ₃ /m ²)
	Débil ^a	Media ^b	Fuerte ^c	Total	
PPH	1109	595	84	1789	2.6
Pd/PPH	688	381	60	1130	3.0
Pt/PPH	636	114	111	861	1.8

^a NH₃ desorbido entre 100 y 300 °C.

^b NH₃ desorbido entre 300 y 500 °C.

^c NH₃ desorbido entre 500 y 800 °C.

A partir de la Tabla 5.3 se observa que la desorción más importante ocurre a baja temperatura, lo que indica que la acidez es principalmente de naturaleza débil para las tres muestras. Todas las muestras tuvieron una acidez similar en el intervalo de temperatura de 100-300 °C. Además, las muestras PPH y Pd/PPH desorbieron cantidades considerables de NH₃ entre 300 y 500 °C, lo que indica que también poseen

acidez media. Finalmente, la acidez se normalizó por área superficial de la muestra. Se puede observar que la cantidad de amoníaco desorbido por m^2 de muestra fue mayor para el catalizador basado en Pd. En cambio, el catalizador de Pt presentó valores de acidez mucho más bajos, incluso menores que los del soporte puro. En un trabajo anterior relacionado con la síntesis y caracterización de estos materiales [10], se evaluó la acidez de los mismos mediante adsorción de piridina acoplada a espectroscopia FT-IR y se observó que los materiales presentaron sitios ácidos tanto de Lewis (asociado a Zr) como de Brønsted (grupos P-OH). Los espectros de RMN indican que las bandas afectadas son las asociadas a grupos P-OH y, por lo tanto, la pérdida de acidez a temperatura media se debe a la disminución de los sitios ácidos de Brønsted donde los metales nobles se pueden localizar principalmente. El hecho de que la muestra de Pt sufra una pérdida de acidez de naturaleza media podría estar relacionado con la distribución bimodal de las partículas metálicas. Se debe tener en cuenta que esta muestra no solo presentó partículas pequeñas sino también partículas más grandes y que por lo tanto podría afectar a las propiedades ácidas del material. Además, la muestra de Pt posee una gran proporción de sitios ácidos fuertes que podrían desempeñar un papel importante en la reacción catalítica.

5.2.6. Reducción Termo-Programada de Hidrógeno (RTP- H_2).

La reducibilidad de las fases metálicas se estudió mediante RTP- H_2 (Figura 5.9). El perfil de reducción correspondiente a la muestra de Pt fue menos intenso que el de la muestra de Pd, y el pico localizado a $170\text{ }^\circ\text{C}$ fue el más importante. Además, se observó una señal ancha centrada a $343\text{ }^\circ\text{C}$ junto con un pico de reducción a $590\text{ }^\circ\text{C}$. El pico a $170\text{ }^\circ\text{C}$ se ha asignado en bibliografía a la descomposición de la especie H_2PtCl_6 [13], sin embargo los resultados de XPS no evidenciaron la presencia de cloro en la superficie (como se verá en el siguiente apartado). Por lo tanto, el perfil de reducción de la muestra de Pt debe estar asociado a la amplia distribución del tamaño

de partícula que presenta esta muestra, como se observa claramente a partir de TEM y que podría justificar el perfil de reducción correspondiente, es decir, partículas de diferente tamaño y por lo tanto con distinta interacción con el material soporte. La cuantificación de la curva de RTP-H₂ indicó que la cantidad total de Pt cargada fue 5.1×10^{-5} mmol/mg y la cantidad total de H₂ consumido fue 3.0×10^{-5} mmol/mg, mucho menor que la cantidad estequiométrica, lo que indica que esa parte (aproximadamente un 41.3%) de Pt está como Pt⁰, como se verá mediante XPS.

El perfil de reducción correspondiente a la muestra de Pd mostró dos picos principales de reducción, uno a 130 °C y otro a 261 °C. El primero de ellos, se podría asociar a la reducción del PdO a Pd y el segundo pico se podría asignar a especies iónicas de Pd²⁺ [14] o a PdO de tamaño más pequeño y cuya interacción con el soporte es mucho más importante [15]. La cuantificación de la curva de TPR-H₂ indicó que la cantidad total de Pd cargado fue 9.4×10^{-5} mmol/mg y la cantidad total de H₂ consumido fue 5.4×10^{-5} mmol/mg, también mucho menores que la cantidad estequiométrica, lo que indica que parte del Pd está en forma de PdO (42.6%).

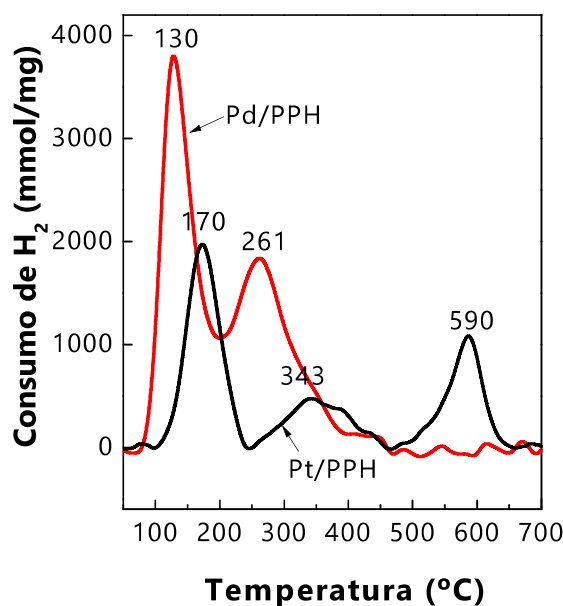


Figura 5.9. Curvas de RTP-H₂ de los metales nobles soportados en PPH.

5.2.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Con el fin de obtener una mayor comprensión de la composición química de la superficie de los catalizadores, se registraron los espectros de XPS. La Tabla 5.4 incluye los correspondientes valores de energías de ligadura de los elementos en la superficie, y las Figuras 5.10 y 5.11 muestran los espectros obtenidos. El análisis superficial de las muestras indicó que la composición del material no se vio alterada tras incorporar los metales nobles. Así, la relación atómica P/Zr para las muestras Pt/PPH y Pd/PPH fue 1.97, cercana a la composición nominal (2.00). En línea con esto, la relación atómica (Si+Zr)/P fue 2.42 en el Pt/PPH y 2.60 en el caso del Pd/PPH. Estos valores no se alejaron mucho del nominal (3.00).

Tabla 5.4. Energía de ligadura de las señales Pd 3d_{5/2} y Pt 4f_{7/2}.

Catalizador	Energía de ligadura (eV)		Concentración atómica			
	Pt 4f _{7/2}		O 1s	Si 2p	P 2p	Zr 3d
	Pt ⁰	PtO				
Pd/PPH	n.d. ^a	n.d.	532.6 (72.6)	103.5 (15.8)	134.4 (7.7)	183.7 (3.9)
Pt/PPH	71.9 (43.1) ^b	73.4 (56.9) ^b	532.8 (72.2)	103.6 (15.5)	134.6 (8.1)	183.8 (4.1)

^a n.d.: no determinado.

^b Porcentaje relativo de cada especie.

Entre paréntesis la concentración atómica (%).

El espectro XPS de la señal Zr 3d (Figura 5.10) presentó en todos los casos un doblete con la componente Zr 3d_{5/2} centrada a 183.7 eV. Este valor es el mismo reportado para heteroestructuras de fosfato de zirconio [16, 17]. Los valores mostrados en la Tabla 5.4 para las señales Si 2p, P 2p y O 1s están en concordancia con aquellos encontrados en literatura [18]. La señal Pt 4f (Figura 5.11) se ajustó con cuatro componentes en forma de dos dobletes, 4f_{5/2} (líneas punteadas) y 4f_{7/2} (líneas continuas). Las contribuciones localizadas a 71.9 eV y 73.4 eV se asignaron a Pt⁰ [19] y Pt²⁺ [20] respectivamente. Estos valores fueron ligeramente superiores a los encontrados en el caso de las muestras monometálicas soportadas en sílice [21] (ver capítulo 4) y se pueden atribuir a la mayor interacción de la fase activa con el PPH, debido a que este soporte es más ácido que la sílice. Al calcular el porcentaje de contribución de cada especie en la superficie, se puede considerar que el 43.1% de Pt está en forma de Pt metálico y el 56.9% en forma de óxido. Este resultado se corresponde con el calculado en la curva de RTP-H₂ de la muestra de Pt, ya que ambas técnicas indican que la muestra preparada contiene de un 40 a un 43% de Pt⁰. La señal Pd 3d solapa con la de Zr 3p, lo que unido a la baja carga metálica empleada, hace que no sea posible su análisis mediante XPS.

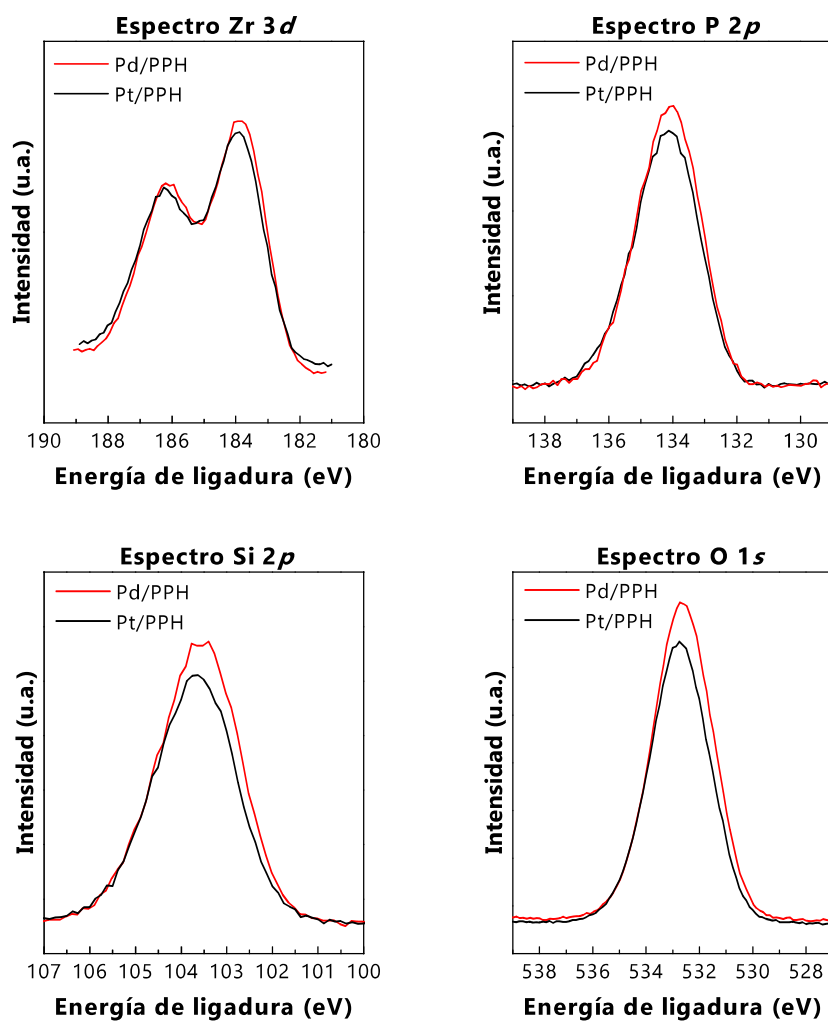


Figura 5.10. Espectros XPS de las señales Zr 3d, P 2p, Si 2p y O 1s correspondientes a las muestras Pd/PPH y Pt/PPH.

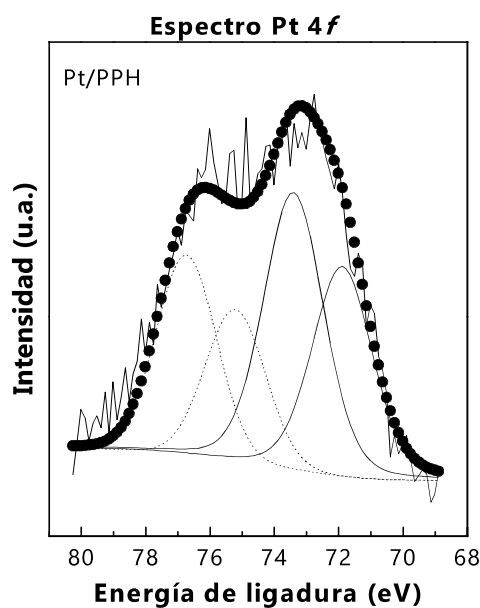


Figura 5.11. Espectro XPS de la señal Pt 4f correspondiente a la muestra Pt/PPH.

5.3. Correlación Estructura-Actividad.

Los datos de actividad catalítica indican que ambos catalizadores presentaron altos valores de conversión en la reacción de HDO de DBF. Si bien el catalizador con Pt fue el más efectivo para obtener moléculas libres de oxígeno, el catalizador con Pd presentó un comportamiento mucho más estable. Los resultados de caracterización mostraron que el catalizador Pt/PPH consiguió tener buena dispersión de la fase activa en el soporte (DRX), presentando partículas metálicas de mayor tamaño que los poros del soporte, y que se alojaron entre las láminas de la estructura del PPH, creando porosidad adicional, como mostraron los estudios mediante adsorción-desorción de N₂ y TEM. Esto hizo que la superficie BET fuera mayor que la de la muestra Pd/PPH. Por otro lado, la DTP-NH₃ mostró que la acidez del catalizador basado en Pt fue principalmente de naturaleza débil, lo que podría ser debido a la mayor presencia de iones Pt²⁺, como

corroboró el estudio de XPS. Todo ello pudo favorecer un mayor contacto de la fase activa con las moléculas de DBF y una mayor selectividad hacia compuestos desoxigenados, a pesar de que ese catalizador fue perdiendo actividad a medida que transcurría la reacción.

Con el catalizador basado en Pd, la caracterización mostró una alta dispersión de la fase activa y un tamaño de partícula metálica inferior a 3 nm, como se vio en DRX, TEM y EDX, lo que contribuyó a que las partículas de Pd se localizaran principalmente en el interior de las galerías de sílice. Esto influyó en una actividad catalítica más estable durante la reacción estudiada. El análisis mediante DTP-NH₃ demostró que este material tuvo una acidez principalmente débil, pero con una alta contribución de acidez de naturaleza media, lo que, apoyado en el estudio de RTP-H₂, mostró que parte del Pd estaba en forma metálica y otra parte (42.6%) en forma de Pd²⁺. Este hecho influyó en la escasa selectividad hacia productos no oxigenados, de forma que no fue capaz de desoxigenar eficazmente la molécula de DBF, obteniendo mayormente productos oxigenados. Con el objetivo de evaluar la pérdida de actividad sufrida principalmente por el catalizador de Pt, se llevó a cabo un estudio de DRX de los catalizadores usados en la reacción, que en el caso del Pd/PPH (no mostrado) no tuvo cambios significativos respecto a la muestra fresca, y en el caso del Pt/PPH las reflexiones correspondientes al Pt metálico llegaron a ser más evidentes (Figura 5.12), lo que podría explicar la pérdida de actividad presentada por esta muestra. El análisis TEM estuvo en línea con el de DRX y además se observó una distribución similar de la fase activa, sin diferencias importantes en las micrografías respecto a la muestra fresca.

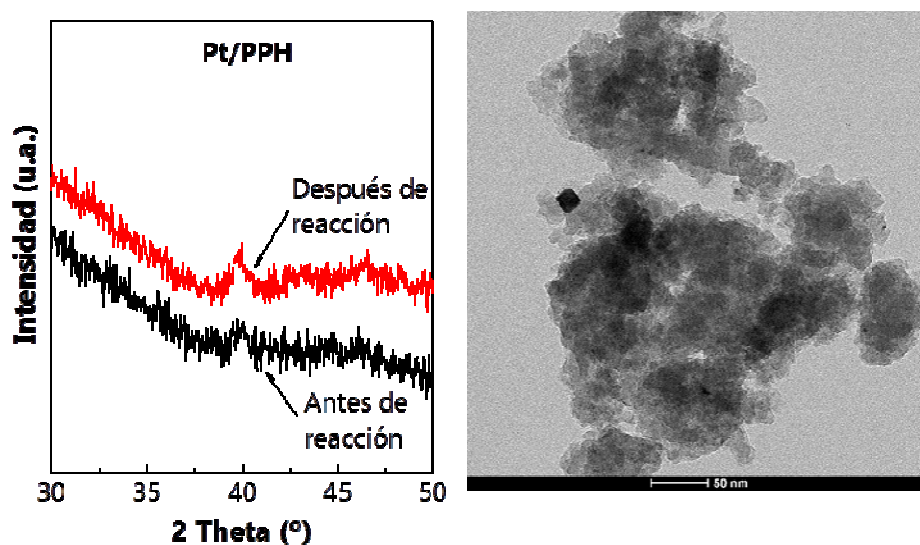


Figura 5.12. DRX de la muestra Pt/PPH antes y después de reacción (A) y micrografía de TEM correspondiente al Pt/PPH después de reacción (B).

5.4. Conclusiones.

Se sintetizó y caracterizó una estructura porosa-laminar de fosfato de zirconio (PPH) a partir de fosfato de zirconio(IV) expandido en galerías de sílice, a la que se incorporó un 1% en peso de Pt y Pd, dando lugar a dos catalizadores, Pt/PPH y Pd/PPH, que se evaluaron en la reacción HDO de DBF. Los resultados de caracterización mostraron una alta dispersión, sobre todo del Pd, que se localizó principalmente en las galerías de sílice, debido a que tenía un tamaño de partícula inferior al tamaño de poro del soporte. Sin embargo, el catalizador basado en Pt tuvo una distribución de tamaño de partícula más amplia, de forma que por una parte se encontraron partículas más pequeñas que se alojaron en el interior de las galerías de sílice y por otra parte hubo partículas de mayor tamaño que se alojaron entre las láminas de fosfato de zirconio. Las propiedades texturales cambiaron después de incorporar los metales nobles al PPH, principalmente en el caso del Pd, debido a su localización preferencial en el interior de los

canales, de forma que interactuó principalmente con las láminas de fosfato de zirconio. Además, la acidez se vio modificada tras la inserción de los metales, de manera que la acidez de Brønsted se vio afectada, en favor de acidez de Lewis. La actividad catalítica en la reacción estudiada indicó que la muestra de Pd presentó un comportamiento más estable después de seis horas de reacción. Sin embargo, la selectividad de la muestra de Pt hacia compuestos desoxigenados fue mucho más elevada. La dispersión de la fase activa explicó la estabilidad de las muestras, y el tipo de metal noble empleado gobernó la selectividad de los catalizadores en la reacción estudiada. En general, se puede establecer que el material PPH es un buen candidato para alojar fases activas con fines catalíticos.

Referencias.

- [1] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D.E. Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 3466.
- [2] A. Infantes-Molina, E. Moretti, E. Segovia, A. Lenarda, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Today* 277 (2016) 143-151.
- [3] D. Eliche-Quesada, M.I. Macías-Ortiz, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 41-48.
- [4] D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysts* 7 (2017) 176.
- [5] J.M. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (2010) 5791-5800.
- [6] M. Thommes, *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010) 1059-1073.
- [7] M. León, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, D. Soriano, J.M. López Nieto, *Solid State Sciences* 12 (2010) 996-1001.
- [8] F. Kooli, Y. Liu, K. Hbaieb, R. Al-Faze, *Microporous and Mesoporous Materials* 226 (2016) 482-492.
- [9] Y. Zhou, R. Huang, F. Ding, A.D. Brittain, J. Liu, M. Zhang, M. Xiao, Y. Meng, L. Sun, *ACS applied materials & interfaces* 6 (2014) 7417-7425.
- [10] J. Jiménez-Jiménez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.J. Jones, J. Rozière, *Advanced Materials* 10 (1998) 812-815.
- [11] H. Benhamza, P. Barboux, A. Bouhaouss, F.-A. Josien, J. Livage, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 681-684.
- [12] H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, S. Yamaguchi, M. Danjyo, M. Tsuchioka, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 1063-1066.
- [13] Z. Vít, H. Kmentová, L. Kaluža, D. Gulková, M. Boaro, *Applied Catalysis B: Environmental* 108-109 (2011) 152-160.
- [14] B.J. Adelman, W.M.H. Sachtler, *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997) 1-11.
- [15] G. Agostini, E. Groppo, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Leofanti, C. Lamberti, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (2010) 11204-11211.
- [16] J. Sanchez, M.V. Ramos-Garcés, I. Narkeviciute, J.L. Colón, T.F. Jaramillo, *Catalysts* 7 (2017) 132.

- [17] J. Colon, *Journal of Catalysis* 124 (1990) 148-159.
- [18] G. Aguilar-Armenta, M.E. Patino-Iglesias, J. Jimenez-Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 22 (2006) 1260-1267.
- [19] S.L. Yohe, H.J. Choudhari, D.D. Mehta, P.J. Dietrich, M.D. Detwiler, C.M. Akatay, E.A. Stach, J.T. Miller, W.N. Delgass, R. Agrawal, F.H. Ribeiro, *Journal of Catalysis* 344 (2016) 535-552.
- [20] W.F.S. John F. Moulder, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, October 1992 ed., Published by Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344 United States of America.
- [21] D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón, *Applied Catalysis A: General* 547 (2017) 86-95.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 6

*Incorporación de Mo a catalizadores de
Pd y Pt soportados sobre PPH*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Resumen.

En vista de la relevancia mostrada por el Mo sobre la actividad catalítica al incorporarlo a la fase activa de los catalizadores de metales nobles estudiados en el capítulo 4, y debido a la pérdida de actividad mostrada por los catalizadores monometálicos de Pt y Pd soportados sobre PPH (capítulo 5), se propuso incorporar Mo a los catalizadores monometálicos (Pt/PPH y Pd/PPH) estudiados en el capítulo 5, de forma que se obtuvieron dos catalizadores bimetalicos, PtMo/PPH y PdMo/PPH, que se caracterizaron y evaluaron en la reacción de HDO de DBF. Los resultados más relevantes de este capítulo se han publicado en la Revista Científica Catalysts [1].

6.1. Estudio catalítico.

Los catalizadores (PtMo/PPH y PdMo/PPH) se evaluaron en la reacción de hidrogenación de dibenzofurano. Dado que con estos mismos metales soportados sobre SiO₂ (capítulo 4) se obtuvieron los mejores resultados operando a 275 °C, las muestras soportadas en PPH se estudiaron a 15 y 30 bar de presión de hidrógeno y 275 °C de temperatura de reacción. La conversión se evaluó en función del tiempo de reacción y los datos obtenidos se representan en la Figura 6.1.

Como se puede ver en la Figura 6.1 (A), el catalizador PtMo/PPH mostró conversiones totales y de HDO muy similares. Se observó un comportamiento bastante estable a lo largo de las seis horas de reacción, manteniéndose la conversión prácticamente constante al 80% a las dos presiones de reacción estudiadas. Sin embargo, el comportamiento del catalizador PdMo/PPH es completamente diferente, debido a que la conversión total fue bastante mayor que la conversión de HDO a las dos presiones estudiadas, de forma que se observa una diferencia más o menos constante de entorno a un 15% menos en la conversión de HDO, comparada con la conversión total en la reacción a 30 bar, y de prácticamente el 40% menos en la reacción a 15 bar. Se observa también para el catalizador basado en Pd que la conversión disminuye conforme transcurre la reacción, y que ésta se ve mucho más afectada por la presión de reacción, mostrando una mayor conversión de HDO a 30 bar que a 15 bar (ver Figura 6.1 (B)). Estos datos ponen de nuevo de manifiesto la importancia de la fase activa en esta reacción. Así, el catalizador con Pt mejora la capacidad de hidrogenólisis, siendo mucho más selectivo hacia productos libres de oxígeno, como se mostrará más adelante. En cambio, el catalizador con Pd tiene mayor capacidad de hidrogenación, y además es mucho más sensible a las variaciones de presión de hidrógeno como se ha mostrado.

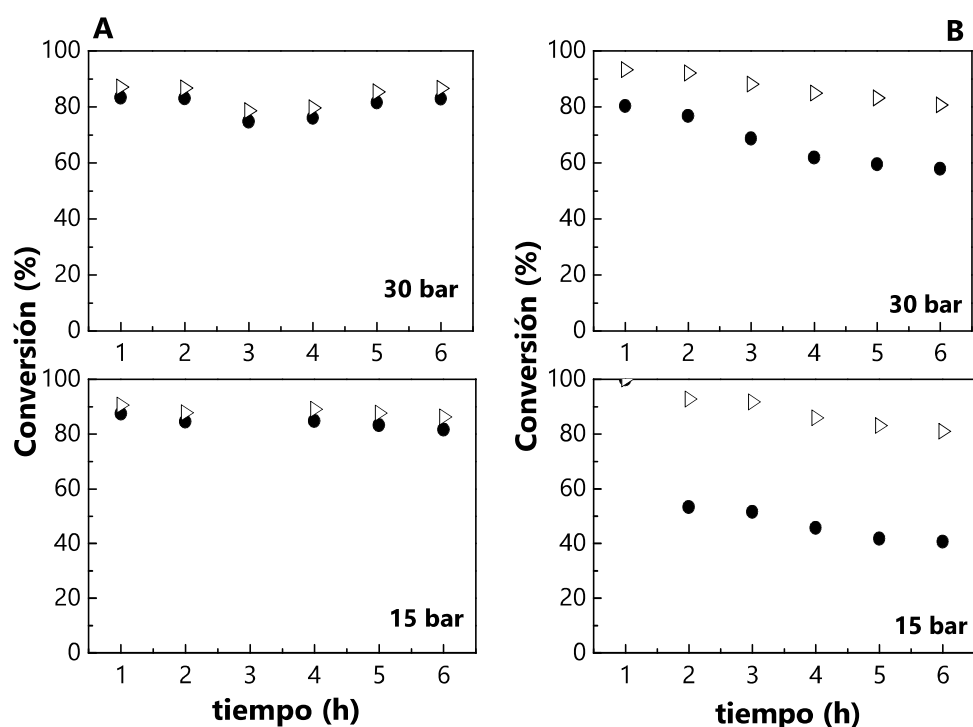


Figura 6.1. Evolución de la conversión (conversión total-triángulos y conversión HDO-círculos) con el tiempo de reacción a diferentes presiones para los catalizadores A) PtMo/PPH y B) PdMo/PPH. Condiciones de reacción: $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $LHSV = 3.6\text{ 1/h}$, $GHSV = 7200\text{ Ncc/g}_{\text{cat}}\text{h}$, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF = 69.1$.

Este hecho se ve más claramente en la Figura 6.2, donde se observa la conversión de HDO de ambos catalizadores tras seis horas de reacción y a las dos presiones estudiadas. Mientras que el catalizador con Pt presenta valores similares en ambas reacciones, el catalizador con Pd es más activo a 30 bar.

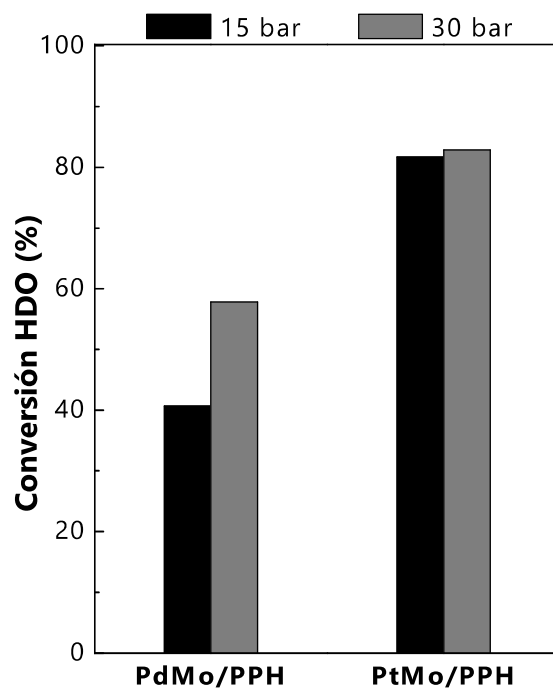


Figura 6.2. Conversión de HDO tras seis horas de reacción de los dos catalizadores a 15 y 30 bar. Condiciones de reacción: $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $LHSV = 3.6\text{ 1/h}$, $GHSV = 7200\text{ Ncc/g}_{cat}h$, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF = 69.1$.

Si se habla en términos de estabilidad catalítica, el catalizador PtMo/PPH parece lograr condiciones de estado estacionario a las dos presiones evaluadas. El PdMo/PPH en cambio sufre una disminución en ambas conversiones, total y de HDO, pero la tendencia que se intuye tras seis horas de reacción es que se alcanza una cierta estabilidad. Por lo tanto, si tenemos en cuenta los resultados presentados en el capítulo 5, la incorporación de Mo mejora los resultados de conversión total y de HDO en ambos casos, pero además, mejora notablemente la estabilidad del catalizador monometálico de Pt, que sufría un desactivación importante en ausencia de Mo.

Con relación a los productos de reacción para estos catalizadores, se observaron:

- *Compuestos no oxigenados*: principalmente biciclohexano (BCH) y ciclohexano (CH) y en menor medida ciclohexilbenceno (CHB), ciclopentilciclohexano (C-PE-CH), y ciclopentilmetilciclohexano (C-PE-ME-CH).
- *Intermedios oxigenados*: 2,3,4,9-tetrahidrodibenzofurano (THDBF), 2,3,4,4a,9,9a-hexahidrodibenzofurano (HHDBF), 2-ciclohexilfenol (2-CHP), isómeros biciclohexil-2-en-3-ol (BCH-2-en-3-ol) y biciclohexano-2-ol (BCHol).

Las Figuras 6.3 y 6.4 representan la evolución de la selectividad de los principales productos de reacción obtenidos a 15 y 30 bar para el PtMo/PPH y el PdMo/PPH, respectivamente. Además, en el Esquema 6.1 (página 190) se representa un posible mecanismo para la reacción de HDO de dibenzofurano a partir de los resultados obtenidos.

Como cabía esperar teniendo en cuenta los resultados de conversión, los datos de selectividad del catalizador PtMo/PPH fueron muy similares a las dos presiones estudiadas. Se observa que el producto mayoritario fue el BCH, con una selectividad comprendida entre el 60 y el 70%. El segundo compuesto no oxigenado que se obtuvo en mayor porcentaje fue el CH, que tuvo una selectividad entorno a un 20% durante toda la reacción. Otros productos no oxigenados fueron el CHB, C-PE-ME-CH y C-PE-CH, en proporciones inferiores al 5% a ambas presiones de reacción. El porcentaje de productos oxigenados (THDBF, HHDBF, 2-CHP y BCH-3-en-2-ol) que se detectó fue inferior al 3% independientemente de la presión utilizada.

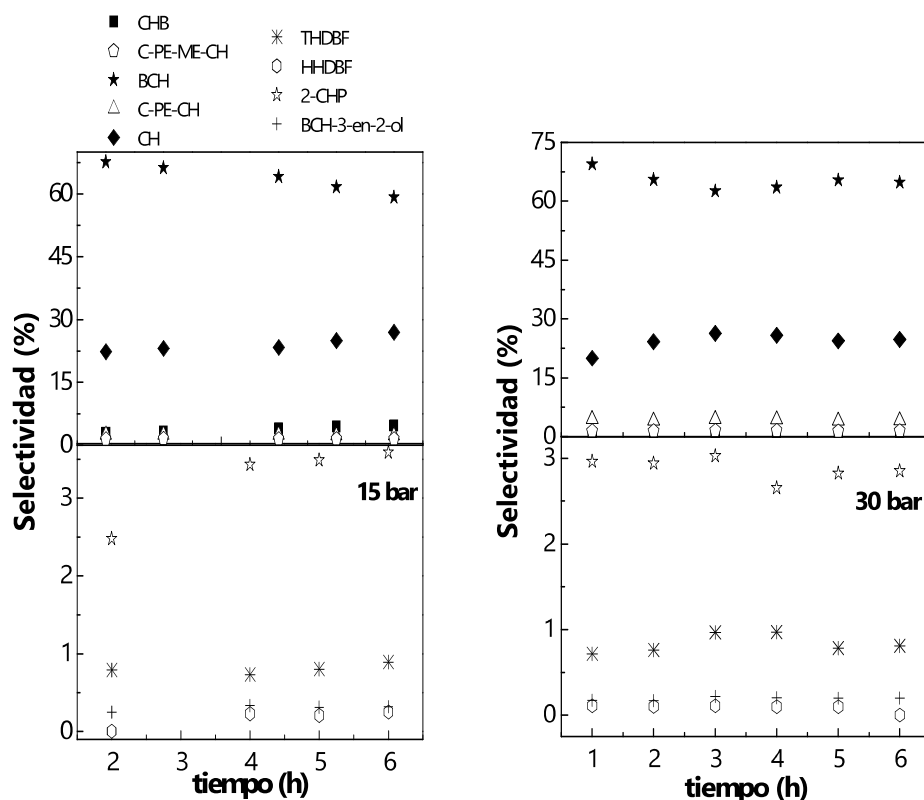


Figura 6.3. Valores de selectividad de los productos de reacción para el catalizador PtMo/PPH a 15 bar y 30 bar en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $LHSV = 3.6\text{ 1/h}$, $GHSV = 7200\text{ Ncc/g}_{cat}h$, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF = 69.1$.

En el caso del catalizador PdMo/PPH (Figura 6.4) a 15 bar los principales productos desoxigenados que se obtuvieron fueron el BCH y el CH, pero a medida que transcurre la reacción, la selectividad hacia CH aumenta mientras que la del BCH disminuye. La cantidad obtenida de CHB fue del 5% y se mantuvo constante a lo largo del test. Otros productos desoxigenados como el C-PE-ME-CH y el C-PE-CH se obtuvieron en proporciones inferiores al 2%. Con relación a los intermedios oxigenados, se obtuvieron principalmente 2-CHP (25-30%) y HHDBF (10%). La cantidad obtenida del resto de compuestos oxigenados, THDBF y BCH-3en-2-ol, fue inferior al 2%.

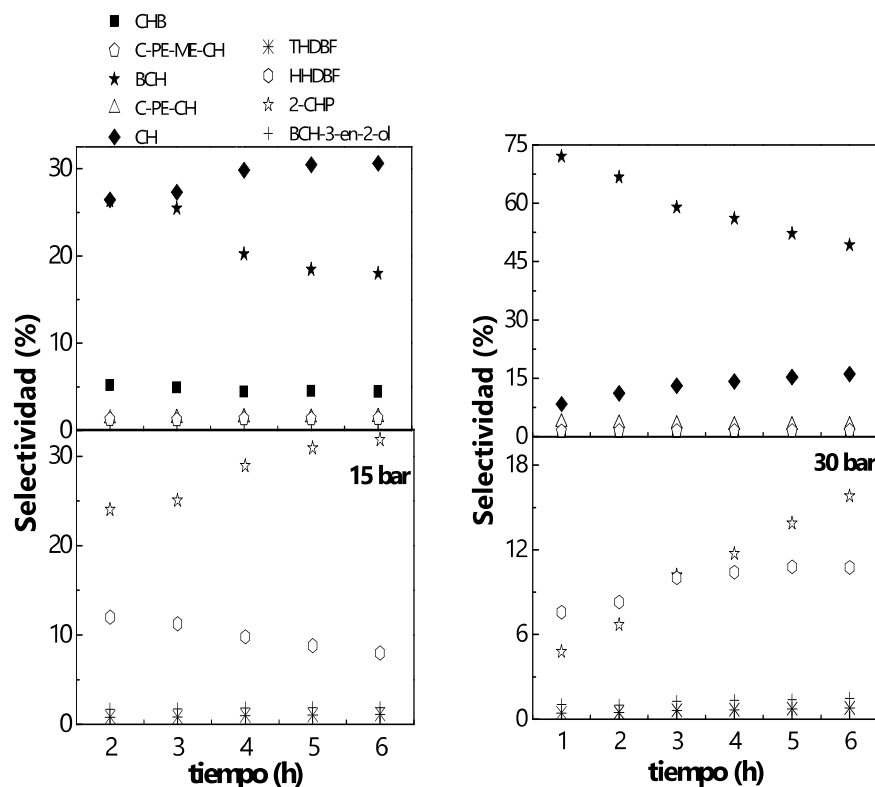


Figura 6.4. Valores de selectividad de los productos de reacción para el catalizador PdMo/PPH a 15 y 30 bar en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $LHSV = 3.6\text{ 1/h}$, $GHSV = 7200\text{ Ncc/g}_{cat}\text{h}$, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF = 69.1$.

Por otro lado, a 30 bar el producto desoxigenado que se obtiene mayoritariamente es el BCH. El CH se obtuvo en menor medida (15%). La tendencia que se observa es que la selectividad hacia BCH disminuye a medida que transcurre la reacción, mientras que la de CH aumenta ligeramente. El resto de compuestos no oxigenados (C-PE-ME-CH y C-PE-CH) se obtuvieron en cantidades inferiores al 5%. Los principales productos oxigenados obtenidos a 30 bar fueron 2-CHP y HHDBF. En las dos primeras horas de reacción, la cantidad de HHDBF es ligeramente superior a la de 2-CHP, sin embargo, a partir de la tercera hora esta tendencia cambia en

favor del 2-CHP, alcanzando éste una selectividad tras seis horas cercana al 20%.

Si se comparan los resultados obtenidos a ambas presiones de reacción, cabe destacar que la presión juega un papel fundamental sobre los productos de reacción. Así, a 15 bar la molécula de BCH puede romperse y dar lugar a CH, mientras que esta posibilidad, a priori, queda inhibida a 30 bar. A 30 bar, la cantidad total obtenida de productos desoxigenados al finalizar el test catalítico es superior al porcentaje obtenido a 15 bar. Y respecto a los productos oxigenados, se obtuvo mayor cantidad de éstos a 15 bar que a 30. Por lo tanto, se puede decir que, en el caso del catalizador PdMo/PPH, la presión óptima para la reacción HDO, de entre las dos estudiadas, es 30 bar.

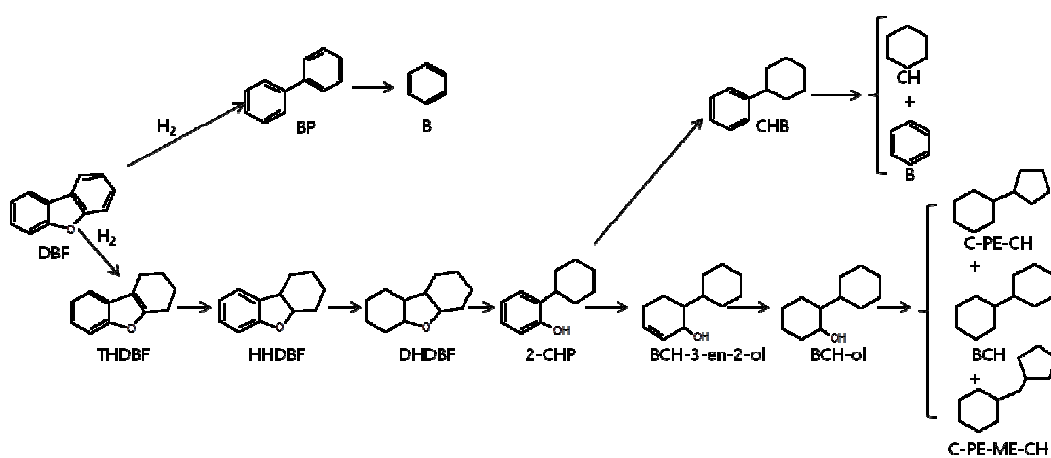
La Tabla 6.1 muestra los datos de selectividad de cada uno de los productos de reacción tras seis horas de reacción para ambos catalizadores. Se puede observar cómo el catalizador que es más selectivo a compuestos desoxigenados es el de Pt y además, la selectividad hacia estos compuestos es ligeramente superior cuando la presión usada es 30 bar.

El catalizador basado en Pd y evaluado a 15 bar presentó selectividades similares de CH y 2-CHP. Únicamente cuando la presión fue mayor, la selectividad hacia productos desoxigenados aumentó por encima del 60%. Por tanto, se puede decir que el catalizador basado en Pt obtuvo mejores resultados que el catalizador de Pd, y que el efecto de la presión fue determinante en la distribución de productos desoxigenados, principalmente BCH. Ambos catalizadores fueron capaces de hidrogenar y desoxigenar la molécula de DBF hacia BCH y también capaces de disociar ésta molécula a CH.

En términos de estabilidad, el catalizador PtMo/PPH no mostró desactivación de la fase activa durante las seis horas de reacción, mientras que el catalizador PdMo/PPH sufrió una ligera pérdida de actividad, aunque tras 6 horas de reacción parece haber alcanzado el estado estacionario.

Tabla 6.1. Influencia de la presión en la selectividad tras seis horas de reacción para el PtMo/PPH y el PdMo/PPH. Condiciones de reacción: $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $LHSV = 3.6\text{ }1/h$, $GHSV = 7200\text{ Ncc/g}_{cat}h$, H_2 tiempo de contacto = 6s, $H_2/DBF = 69.1$.

		PtMo/PPH		PdMo/PPH	
		15 bar	30 bar	15 bar	30 bar
% DESOXI- GENADOS	CHB	4.7	1.0	4.4	1.4
	BCH	59.2	64.8	18.0	49.2
	CH	26.4	24.8	30.6	16.0
% INTERMEDIOS OXIGENADOS	THDBF	0.9	0.8	1.1	0.8
	HHDBF	0.2	0.0	7.9	10.7
	2-CHP	3.6	2.8	31.8	15.8
	BCH-3-en-2-ol	0.3	0.2	1.9	1.5



DBF: Dibenzofurano; **THDBF:** 2,3,4,9-tetrahidrodibenzofurano, **HHDBF:** 2,3,4,4a,9,9a-hexahidrodibenzofurano, **DHDBF:** Dodecahidrodibenzofurano, **2-CHP:** 2-ciclohexilfenol, **BCH-3-en-2-ol:** Isómeros biciclohexil-2-en-3-ol, **BCHol:** Biciclohexan-2-ol, **BCH:** Biciclohexano, **C-PE-CH:** Ciclopentilciclohexano, **C-PE-ME-CH:** Ciclopentilmetilciclohexano, **CHB:** Ciclohexilbenceno, **BP:** Bifenilo, **CH:** Ciclohexano, **B:** Benceno.

Esquema 6.1. Posible mecanismo para la reacción de HDO de dibenzofurano [2, 3].

6.2. Caracterización de los catalizadores.

6.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 6.6 se muestran los patrones de difracción de los catalizadores soportados frescos y tras reacción. En el caso del catalizador PtMo/PPH (Figura 6.5 (A)) se observaron dos señales a $2\theta = 39.7$ y 46.3° que se asignaron a platino metálico (PDF 00-001-1190), de manera que la formación de partículas metálicas tuvo lugar durante el proceso de calcinación. Estas señales permanecieron sin cambios después de la reacción catalítica (Figura 6.5 (B)).

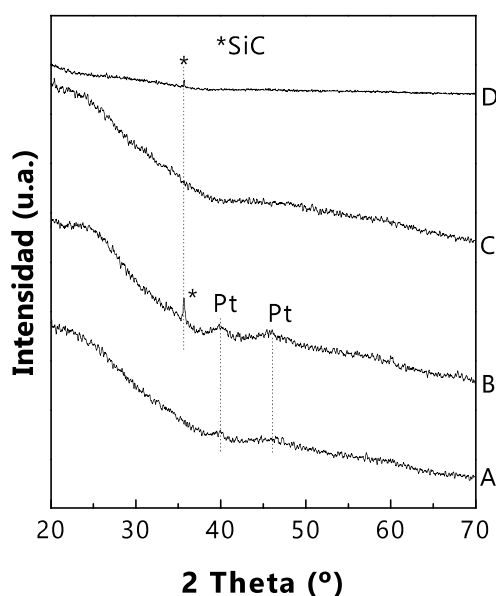


Figura 6.5. Difractogramas de: A) PtMo/PPH fresco, B) PtMo/PPH tras reacción, C) PdMo/PPH fresco y D) PdMo/PPH tras reacción.

En el caso del catalizador PdMo/PPH (Figura 6.5 (C)), no se observaron líneas de difracción bien definidas en la región de alto ángulo, posiblemente debido a la alta dispersión de la fase activa, aunque también podría explicarse por la baja carga metálica empleada de Pd y Mo. Estos resultados sugieren una mayor dispersión de la fase activa en el caso del catalizador basado en Pd. La reflexión a $2\theta = 35.6^\circ$ (PDF 01-074-2307) en ambos catalizadores estudiados tras la reacción catalítica, se debe a la presencia del SiC empleado que no se separó bien de las muestras.

6.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$.

Las propiedades texturales, tanto del soporte como de los catalizadores, se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$. Éstas pueden verse en la Tabla 6.2 y la Figura 6.6.

Todas las isotermas son de Tipo IV y muestran un ciclo de histéresis característico de materiales mesoporosos. La isoterma correspondiente al catalizador PtMo/PPH es similar, en cuanto al volumen adsorbido a altas presiones relativas, a la del soporte puro [4]. Sin embargo, el catalizador PdMo/PPH mostró una disminución del volumen de N_2 adsorbido en todo el intervalo de presiones relativas estudiado. Las propiedades texturales, Tabla 6.2, indican que tras la adición de la fase activa, el catalizador que contiene Pt sólo sufrió una ligera pérdida de área superficial BET respecto al área superficial mostrada por el soporte puro, mientras que la pérdida de área superficial es mucho más destacable en el caso del catalizador de Pd. Se observa asimismo cómo el volumen de poro disminuyó en este catalizador (PdMo/PPH), posiblemente debido a que las partículas pequeñas se ubicaron en los poros más pequeños de este soporte, principalmente en la parte interna de las galerías de sílice. Si lo comparamos con el diámetro de poro del soporte, al igual que en el caso de los catalizadores monometálicos (capítulo 5), el mayor diámetro de poro de los dos catalizadores podría deberse a la formación de porosidad

adicional debida a la presencia de nanopartículas de mayor tamaño que no pueden entrar en los canales de la sílice y por tanto se quedan fuera de éstas, entre las capas [5]. Este efecto es más importante en el caso del catalizador PtMo/PPH, debido a que posee una cantidad más elevada de partículas de mayor tamaño que el diámetro de poro del soporte puro.

Tabla 6.2. Propiedades texturales de las muestras preparadas.

Muestra	S_{BET} (m^2/g) ^a	V_p (m^3/g) ^b	d_p (nm) ^c
PPH	533	0.65	4.9
PtMo/PPH	504	0.73	5.8
PdMo/PPH	388	0.53	5.5

^a S_{BET} : área superficial específica BET (Brunauer, Emmett y Teller).

^b V_p : volumen de poro.

^c d_p : diámetro de poro, calculado a partir de la ecuación $4V/A$.

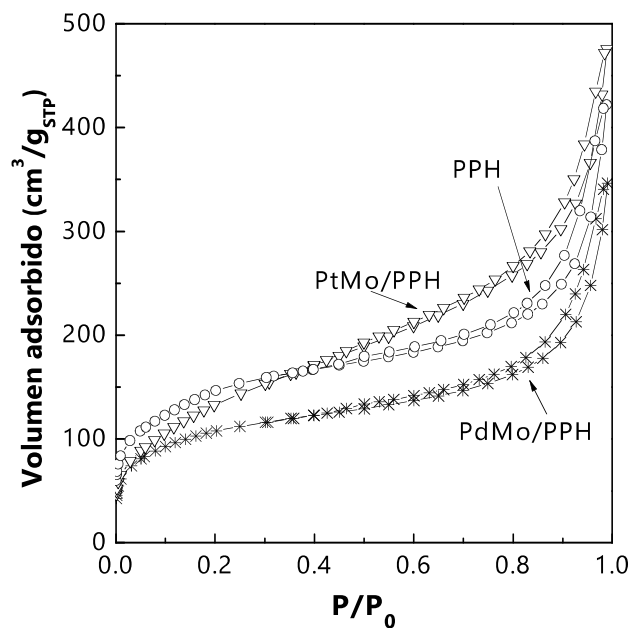


Figura 6.6. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C del soporte puro (PPH) y los catalizadores frescos.

6.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (STEM-EDX).

El estudio de las muestras mediante TEM dio una idea del grado de dispersión de la fase metálica sobre el soporte en ambos catalizadores. Las correspondientes micrografías se muestran en las Figuras 6.7 y 6.8.

Las imágenes del catalizador PtMo/PPH (Figura 6.7) muestran una buena dispersión de la fase activa en el soporte. El tamaño medio de las partículas es de aproximadamente 2-4 nm, mostrando además una distribución de tamaños de partículas amplia. Aparte, también se observan aglomerados de partículas de mayor tamaño, aunque estos están presentes en menor proporción.

Por otro lado, para el catalizador PdMo/PPH (Figura 6.8), las micrografías muestran la presencia de partículas más pequeñas, altamente dispersas y homogéneamente distribuidas sobre el material soporte. También se observaron aglomerados, pero de menor tamaño que en el caso del catalizador basado en Pt. Así, la mayoría de las partículas se encuentran en un intervalo de 1-2 nm (ver Figura 6.8). Si comparamos estos datos con los obtenidos previamente en DRX, se puede decir que la fase activa se dispersó mejor en el catalizador de Pd.

En la Figura 6.9 se muestran las imágenes referentes al mapeo EDX. La cuantificación de los resultados indicó que las composiciones fueron similares a la nominal en ambos catalizadores, con relaciones medias Pt/Mo = 0.98 y Pd/Mo = 1.05.

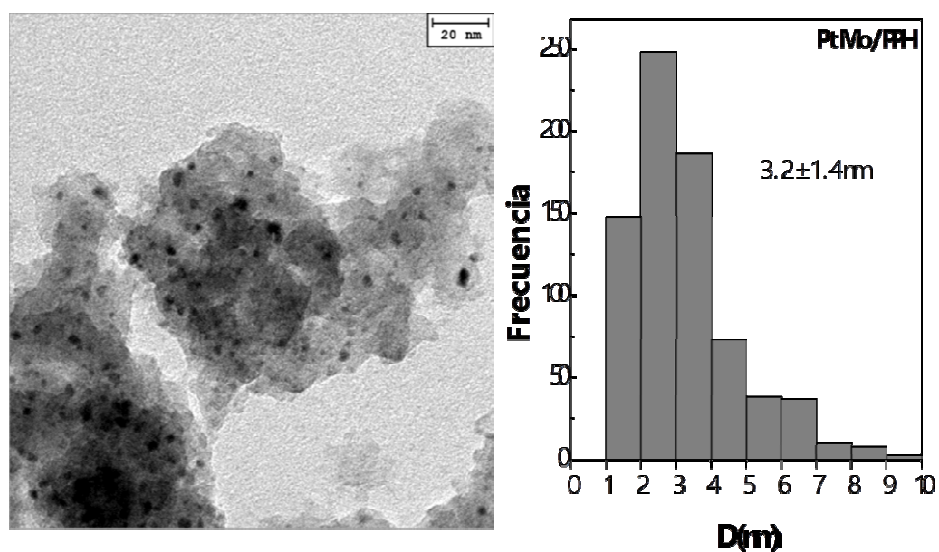


Figura 6.7. Micrografías y distribución de tamaño de partículas correspondientes al catalizador fresco PtMo/PPH.

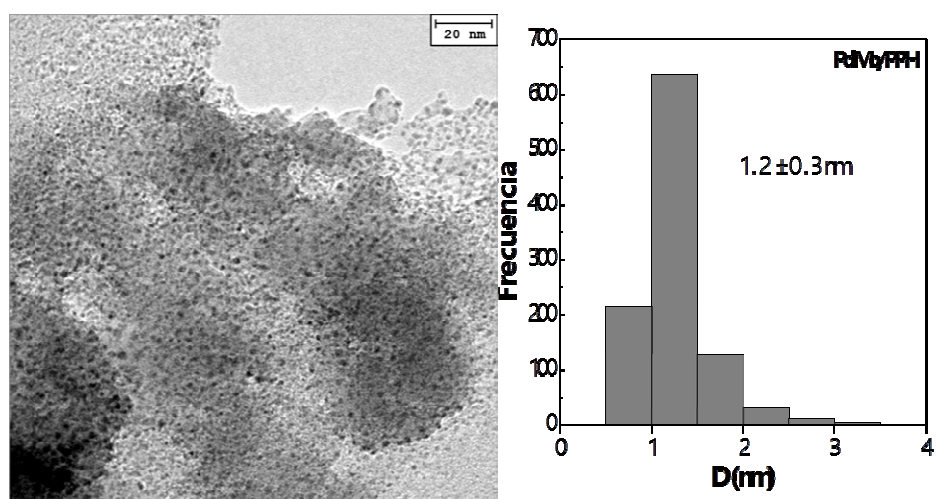


Figura 6.8. Micrografías y distribución de tamaño de partículas correspondientes al catalizador fresco PdMo/PPH.

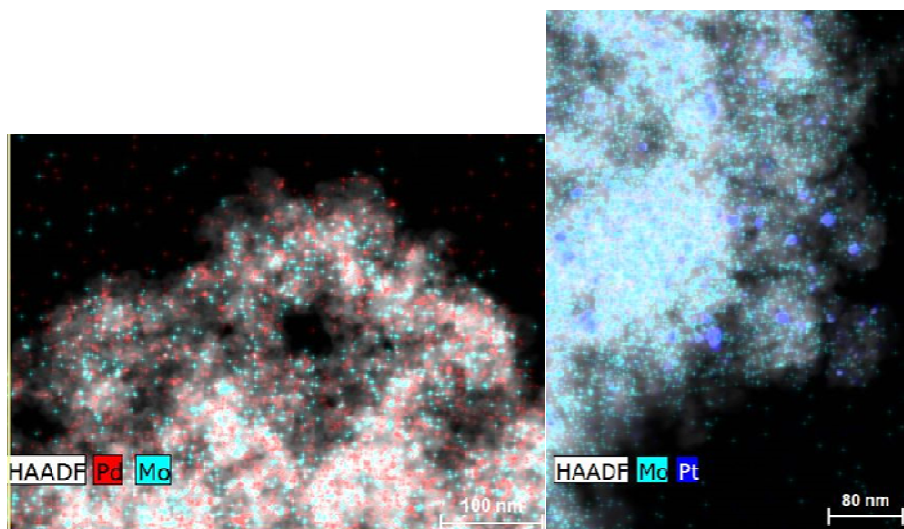


Figura 6.9. Resultados del mapeo EDX de los catalizadores frescos PdMo/PPH y PtMo/PPH.

6.2.4. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP-NH₃).

La fortaleza y concentración de los centros ácidos se determinó mediante DTP-NH₃. La Tabla 6.3 muestra la cantidad de amoníaco desorbido ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) por el soporte y los catalizadores frescos.

Tabla 6.3. Propiedades ácidas del soporte y los catalizadores frescos, determinadas mediante DTP-NH₃.

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)				Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
	Débil ^a	Media ^b	Fuerte ^c	Total	
PPH	494	285	38	817	1.53
PdMo/PPH	798	496	164	1459	3.76
PtMo/PPH	1070	553	135	1759	3.49

^a NH₃ desorbido entre 100 y 300 °C.

^b NH₃ desorbido entre 300 y 500 °C.

^c NH₃ desorbido entre 500 y 800 °C.

A partir de estos resultados, se puede decir que la acidez moderadamente alta de los catalizadores se debió a la naturaleza ácida del PPH y a la incorporación de las fases activas. Así, la desorción más importante tuvo lugar a bajas temperaturas (100 - 300 °C), lo que indica que la acidez es principalmente de naturaleza débil. Adicionalmente, ambos catalizadores mostraron una cantidad considerable de amoníaco desorbido en el intervalo de 300 a 500 °C, lo que indica que también poseen acidez de naturaleza media. Finalmente, la cantidad de amoníaco desorbido se normalizó por el área superficial de las muestras, de forma que se observa cómo la cantidad de amoníaco desorbido por metro cuadrado de muestra es mayor en los catalizadores, lo que indica que la adición del Pt, Pd y Mo aumentó la acidez.

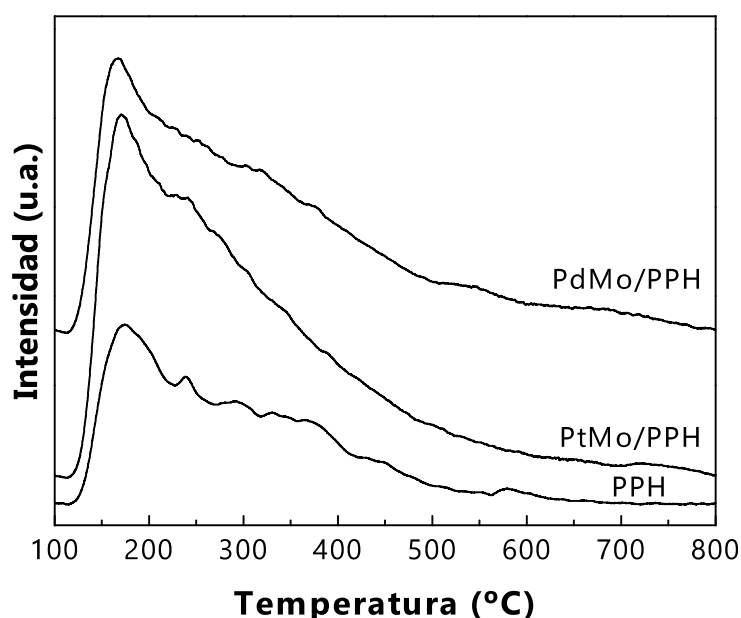


Figura 6.10. Señales de DTP-NH₃ obtenidas para el soporte PPH y los catalizadores bimetalícos.

6.2.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La composición química de la superficie de los catalizadores frescos y usados se evaluó mediante XPS.

La señal correspondiente al Mo 3*d* se representa en la Figura 6.11. Ambos catalizadores presentaron dos contribuciones debidas al doblete spin-órbita del Mo 3*d*. Así, la energía de ligadura de la componente Mo 3*d*_{5/2} se localiza a 232.3 eV en el caso del catalizador PtMo/PPH y a 232.8 eV en la muestra PdMo/PPH. Estos valores de energía de ligadura están ligeramente por encima (entre 0.3 y 0.9 eV) de los encontrados en bibliografía para el MoO₃ [6], posiblemente debido a la fuerte interacción de la fase activa con el soporte. La señal Mo 3*d* no mostró cambios significativos tras la reacción catalítica en el caso del PtMo/PPH, y para el catalizador PdMo/PPH la señal Mo 3*d* no se detectó.

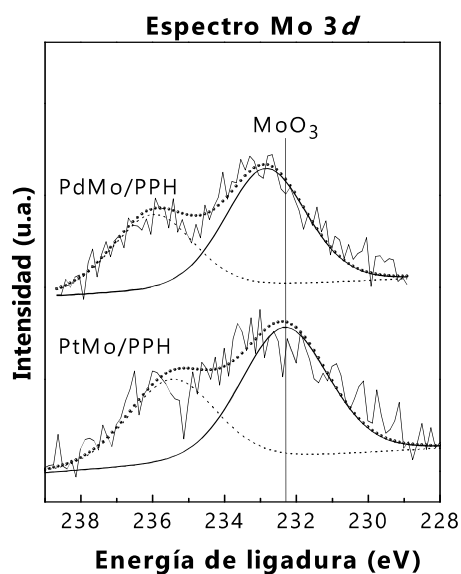


Figura 6.11. Espectro XPS del Mo 3*d*.

La señal Pt 4*f* del catalizador PtMo/PPH mostró dos dobletes, como puede verse en la Figura 6.12 (A). La componente Pt 4*f*_{7/2} localizada a

71.1 eV corresponde a Pt metálico, y la componente localizada a 72.5 eV es característica del ion Pt^{2+} y corresponde a PtO [3]. Tras la catálisis, se observaron tanto la contribución asignada al Pt^0 como la asignada a PtO, siendo la primera contribución más significativa. La presencia de PtO en el catalizador usado se asocia a la oxidación del Pt^0 por el agua obtenida como subproducto de la reacción.

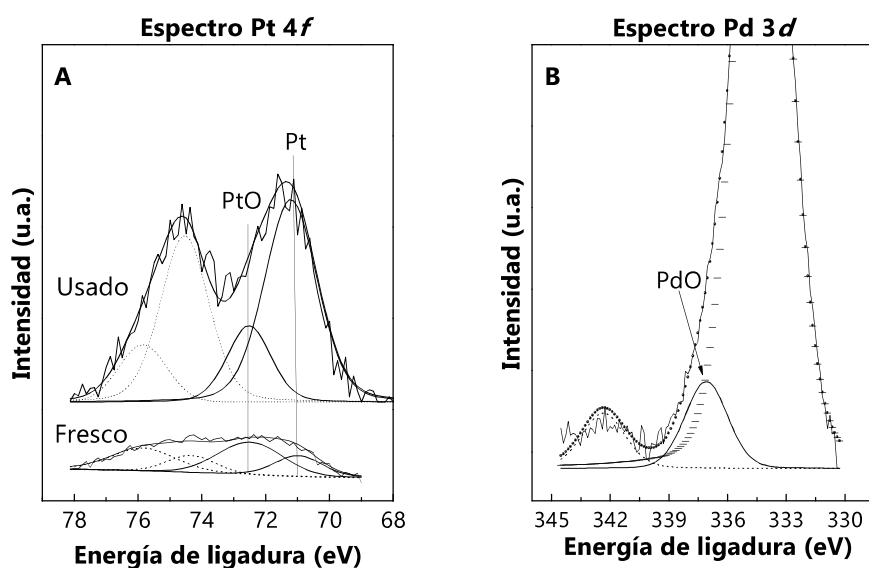


Figura 6.12. Espectro XPS de A) Pt 4f y B) Pd 3d.

La Figura 6.12 (B) muestra la señal de XPS del Pd 3d. El espectro del catalizador PdMo/PPH fresco presenta una contribución a 334.0 eV correspondiente a la señal Zr 3p procedente del soporte. Además, también se observa la presencia de PdO con una contribución de la componente Pd $3d_{5/2}$ a 337.1 eV, así como su correspondiente doblete [7].

La Tabla 6.4 incluye las energías de ligadura así como la concentración atómica superficial para cada elemento. El catalizador que contiene Pt posee relaciones Pt/Sup y Mo/Sup (Sup = P+Zr+Si) mayores que las del catalizador basado en Pd. Por otro lado, la relación atómica (metal noble/Mo), en ambos casos es menor que la composición nominal,

1, lo que apunta a un enriquecimiento superficial de la especie Mo, especialmente en el catalizador PdMo/PPH, que tiene el valor más bajo.

Tabla 6.4. Energía de ligadura del Pd $3d_{5/2}$, Pt $4f_{7/2}$ y Mo $3d_{5/2}$.

Catalizador	Energía de ligadura (eV)			Relación atómica superficial			
		Pd $3d_{5/2}$	Mo $3d_{5/2}$	Pd(Pt)/Mo	Pd(Pt)/Sup	Mo/Sup	
		Pt $4f_{7/2}$	Mo (VI)				
PdMo/PPH	F	M° MO	337.1	232.8	0.375	0.0020	0.0118
	U	-	-	-	-	-	-
PtMo/PPH	F	70.9	72.5	232.1	0.625	0.0031	0.0131
	U	71.2	72.5	232.5	0.692	0.0051	0.0074

F: catalizador fresco; U: catalizador usado.

M°: Pt o Pd; MO: PtO o PdO.

Sup: P + Zr + Si.

6.2.6. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN).

Con el objetivo de evaluar los posibles cambios en el estado de coordinación del Si y el P después de la incorporación de los metales (Pt, Pd y Mo) se realizó un estudio de RMN en estado sólido de las señales ^{29}Si (Figura 6.13) y ^{31}P (Figura 6.14).

Como en el capítulo anterior, para la señal de ^{29}Si se detectaron, en todas las muestras, dos señales principales localizadas a -111 y -101 ppm. Éstas se asignan a las especies $\text{Si}(\text{OSi})_x(\text{OH})_{4-x}$, con entornos de coordinación Q^4 ($x = 4$) y Q^3 ($x = 3$), respectivamente [8, 9] (ver Figura 6.13). A -91 ppm se localiza otra señal de menor intensidad que se asigna en bibliografía a la especie $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$, que tiene un entorno de coordinación Q^2 [9, 10]. En el caso del soporte PPH se localizó una señal hacia valores menos negativos de desplazamiento químico, -86 ppm. Ésta señal, que se asigna a grupos Si-OH desapareció tras incorporar los metales. Por ello, debe ser ésta la especie que interactúa con los metales. Las especies de Si con entornos de coordinación Q^4 y Q^3 , es decir,

tetraedros de Si rodeados de 4 y 3 tetraedros respectivamente, son las que se encuentran mayoritariamente entre las láminas de fosfato de zirconio. Las especies con entorno de coordinación Q^2 y las especies Si-OH están presentes en menor proporción, y los datos de RMN apuntan a que los metales (Pt, Pd y Mo) interactúan con las especies Si-OH.

Por otro lado, los espectros de la señal ^{31}P , (Figuras 6.14 (A) y (B)), presentaron cuatro contribuciones situadas a aproximadamente -6.3 , -13.3 , -21.2 y -26.4 ppm. En el capítulo 5 se vieron estas mismas bandas, que se asignaron a fósforos tetraédricos de conectividad uno, dos, tres y cuatro, respectivamente $((\text{OH})_3\text{PO}$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2$, $(\text{OH})\text{PO}_3$ y PO_4^{3-}) [8, 10]. Utilizando el software DMfit para evaluar el porcentaje de cada contribución (Tabla 6.5), se observa, en el caso de los catalizadores monometálicos, que la incorporación de los metales afecta principalmente a las señales localizadas a -13 y -21 ppm del soporte PPH, aumentando por tanto la contribución de la señal en torno a -26 ppm. Es decir, se unen a grupos fosfatos con conectividad 2 y 3, es decir conteniendo 2 ó 1 grupo OH, respectivamente. La adición conjunta de Mo y metal noble provoca asimismo una alteración del espectro del soporte puro. Así, la muestra PtMo/PPH afecta tanto a las señales a -13 y -21 ppm, de forma muy similar; en cambio, la muestra PdMo/PPH afecta principalmente a la señal a -21 ppm. Es decir, grupos $(\text{OH})\text{PO}_3$.

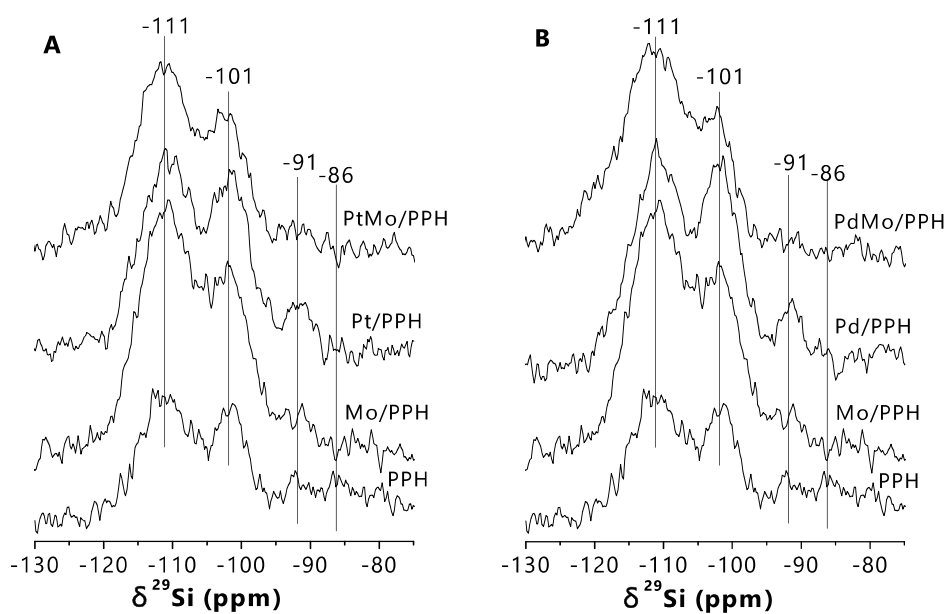


Figura 6.13. Espectros ^{29}Si de RMN en estado sólido: A) PPH y catalizadores basados en Pt y Mo; B) PPH y catalizadores basados en Pd y Mo.

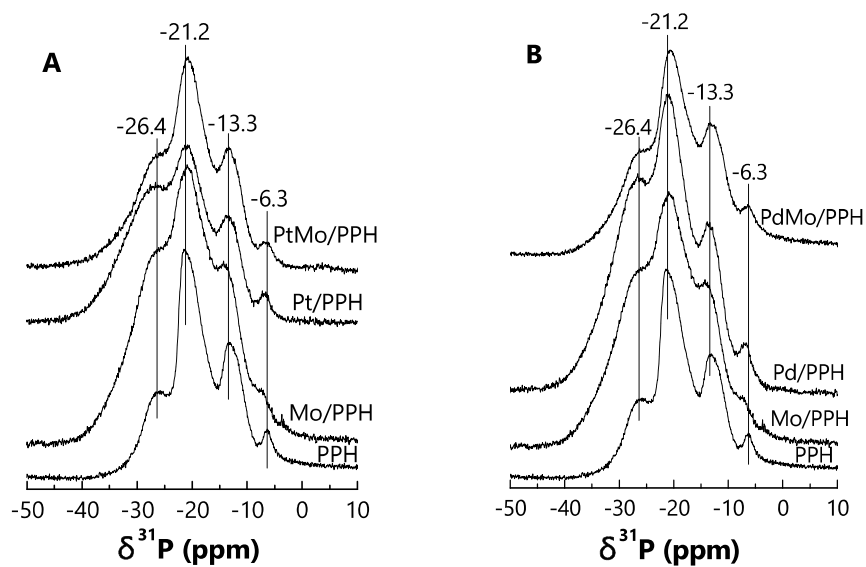


Figura 6.14. Espectros ^{31}P de RMN en estado sólido: A) PPH y catalizadores basados en Pt y Mo; B) PPH y catalizadores basados en Pd y Mo.

Tabla 6.5. Posición de la banda ^{31}P y porcentaje de cada banda.

PPH		PtMo/PPH		PdMo/PPH	
δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
-6.5	2.9	-6.2	2.4	-6.0	3.5
-13.1	29.3	-12.6	26.9	-12.9	27.7
-20.4	55.1	-20.0	53.4	-20.2	44.4
-26.5	12.7	-27.1	17.4	-27.2	24.4
Mo/PPH		Pt/PPH		Pd/PPH	
δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
-6.0	3.6	-6.6	1.4	-6.7	1.7
-13.0	27.7	-13.1	18.2	-13.1	18.5
-20.2	45.1	-20.4	35.5	-20.4	39.9
-27.2	23.6	-28	42.6	-27.7	40.4

Estos resultados sugieren que los grupos $(\text{OH})\text{PO}_3$ y $(\text{OH})_2\text{PO}_2$ son las especies involucradas al incorporar los metales (Mo, Pt y Pd). La fase PtMo se alojaría principalmente en las especies fosfato con entorno de coordinación Q^2 y Q^3 y la fase PdMo se incorporaría a especies con entornos Q^3 . Las especies mayoritarias en la estructura laminar de fosfato de zirconio son aquellas que tienen entornos de coordinación Q^2 y Q^3 , en las cuales, los tetraedros de P están rodeados de 2 y 3 tetraedros respectivamente.

6.3. Correlación Estructura-Actividad.

La caracterización de los catalizadores puso de manifiesto que, usando el PPH como soporte, se logró una alta dispersión de la fase activa, donde la presencia de partículas con tamaños en escala nanométrica fue notable. Los resultados de caracterización evidenciaron que el PPH es un buen candidato para ser usado como soporte catalítico.

La incorporación de Pt y Mo al soporte dio lugar a un catalizador con una buena dispersión, como muestran las micrografías obtenidas por TEM y EDX. El análisis por DRX evidenció la presencia de partículas de Pt^0

pero no la de Mo. Sin embargo, el análisis mediante XPS puso en relieve que se produjo un enriquecimiento superficial de la especie de Mo. La presencia de Mo, así como la mayor capacidad mostrada por el Pt para romper el enlace C-O, dio lugar a mejores rendimientos y selectividades hacia compuestos no oxigenados si se comparan estos resultados con los obtenidos por el catalizador monometálico Pt/PPH (capítulo 5). El Mo por tanto juega un importante papel en la actividad catalítica del PtMo/PPH. La distribución del tamaño de partículas de la fase activa en este catalizador reveló la presencia de partículas de mayor tamaño (comparadas con la distribución media de 2-4 nm) que no pudieron entrar en las galerías de sílice, quedando alojadas fuera de las láminas (las partículas de PtMo se incorporaron principalmente a las especies Si-OH como muestra el estudio por RMN) y dando lugar a una porosidad adicional que se vio reflejada en una mayor superficie específica BET. El estudio por RMN en estado sólido muestra cómo la incorporación de PtMo afecta a las especies con entorno de coordinación Q^3 ($(OH)PO_3$) y Q^2 ($(OH)_2PO_2$).

A priori cabría esperar una mayor actividad catalítica del catalizador basado en Pd, debido a la elevada y homogénea dispersión de la fase activa mostrada por este catalizador, según los resultados obtenidos con TEM y DRX. Sin embargo, el pequeño tamaño de partícula de la fase activa hizo que éstas se alojaran en los poros más pequeños del soporte, de manera que disminuyó la superficie específica BET del catalizador, quedando posiblemente bloqueados estos sitios, lo que daría lugar a una disminución del número de sitios activos disponibles para llevar a cabo la conversión catalítica de la molécula de DBF en compuestos no oxigenados. Todo esto, unido a la menor capacidad de hidrogenólisis mostrada por este catalizador, dio lugar a una menor selectividad de productos desoxigenados y mayor selectividad de compuestos oxigenados, comparada con la actividad obtenida por el catalizador basado en PtMo. Sin embargo, la presencia de Mo provocó, al igual que con el catalizador PtMo/PPH, que los resultados logrados, tanto en rendimiento como en

selectividad, fueran más favorables que los obtenidos por su homólogo monometálico (Pd/PPH) en el capítulo 5.

6.4. Conclusiones.

Se sintetizaron, empleando el método de impregnación a humedad incipiente, dos catalizadores basados en metales nobles (Pd y Pt) y Mo, soportados sobre una heteroestructura laminar de fosfato de zirconio. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrodeshidrogenación de dibenzofurano.

Los resultados de caracterización mostraron que se logró una alta dispersión de la fase activa en cada uno de los catalizadores y, sobre todo en el caso del catalizador basado en Pd, donde se obtuvo una distribución de tamaño de partícula entre 1 y 2 nm. Éste menor tamaño de partícula del Pd, dio lugar a una disminución en el volumen de poro del material debido a que las partículas de Pd se ubicaron preferentemente en los poros del soporte, afectando principalmente a las especies $(OH)PO_3$, de las láminas y la especie Si-OH en los pilares. Además, los resultados obtenidos por análisis EDX indicaron que tanto el Mo como los metales nobles estaban homogéneamente dispersos en la superficie del catalizador. Por otro lado, las partículas de Pt más grandes no lograron entrar en los canales del soporte, de forma que se alojaron entre las láminas, creando una porosidad adicional que dio lugar a un volumen adsorbido más alto a altas presiones relativas y por tanto un área superficial BET más grande. Las partículas más pequeñas se incorporaron a las especies PO_4^{3-} y Si-OH principalmente. Los resultados catalíticos evidenciaron que la fase activa es la que rige el comportamiento de este tipo de sistemas. Así, el catalizador basado en Pt presentó mejor rendimiento hacia compuestos no oxigenados, mostrando conversiones cercanas al 80%. En cambio, el catalizador basado en Pd obtuvo peores resultados que el de Pt en términos de conversión, pero presentó mejores propiedades de hidrogenación, viéndose más afectado por los cambios en la presión de hidrógeno utilizada. Respecto a la

selectividad, el catalizador de Pt fue capaz de hidrogenar y desoxigenar la molécula de DBF para obtener BCH independientemente de la presión de hidrógeno empleada. Ambos catalizadores fueron capaces de disociar la molécula de BCH para obtener CH.

Referencias.

- [1] D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysts* 7 (2017) 176.
- [2] E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 147-190.
- [3] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon, *Catalysis Communications* 12 (2011) 597-601.
- [4] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D.E. Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 3466.
- [5] M. León, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, D. Soriano, J.M. López Nieto, *Solid State Sciences* 12 (2010) 996-1001.
- [6] A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, J.L.G. Fierro, A. Jiménez-López, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 258-267.
- [7] G. Beketov, B. Heinrichs, J.P. Pirard, S. Chenakin, N. Kruse, *Applied Surface Science* 287 (2013) 293-298.
- [8] J. Jiménez-Jiménez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.J. Jones, J. Rozière, *Advanced Materials* 10 (1998) 812-815.
- [9] J.-H. Choy, J.-B. Yoon, H. Jung, J.-H. Park, *Journal of Porous Materials* 11 (2004) 123-129.
- [10] H. Benhamza, P. Barboux, A. Bouhaouss, F.-A. Josien, J. Livage, J. Mater. Chem. 1 (1991) 681-684.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 7

Incorporación de Mo a catalizadores de Pt soportados sobre SBA-15 y ZrSBA-15



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Resumen.

Tras los resultados obtenidos en los capítulos 4, 5 y 6, y observando que el uso de un soporte pilareado con propiedades ácidas no mejoró ostensiblemente los resultados catalíticos obtenidos con un soporte de sílice comercial, se planteó el uso de una sílice mesoporosa para mejorar la dispersión de la fase activa en relación al soporte de sílice comercial, e incorporar funciones ácidas a la misma mediante la adición de Zr. Se decidió estudiar el Pt como fase activa debido a su mejor capacidad para la hidrogenólisis en la reacción estudiada, en comparación con el Pd. Por lo tanto, este capítulo se centra en el estudio de catalizadores de Pt y PtMo soportados sobre sílice mesoporosa tipo SBA-15 con y sin Zr en la estructura. De este modo se sintetizaron cuatro catalizadores, nombrados como Pt/SBA, Pt/ZrSBA, PtMo/SBA y PtMo/ZrSBA, que se caracterizaron y evaluaron en la reacción de HDO de DBF. Los resultados más relevantes de este capítulo se han enviado para su evaluación a la Revista Científica Applied Catalysis A: General.

7.1. Estudio catalítico.

Del mismo modo que en capítulos anteriores, los catalizadores Pt/SBA, Pt/ZrSBA, PtMo/SBA y PtMo/ZrSBA se evaluaron en la reacción de hidrogenación de dibenzofurano. Debido a que anteriormente los mejores resultados catalíticos se obtuvieron operando a 275 °C de temperatura de reacción y 30 bar de presión de hidrógeno, el estudio catalítico de estos nuevos sistemas se llevó a cabo bajo estas mismas condiciones de temperatura y presión de hidrógeno.

La Figura 7.1 representa la conversión total y de HDO de cada catalizador tras seis horas de reacción. Los correspondientes catalizadores monometálicos de Mo (Mo/SBA y Mo/ZrSBA) también se evaluaron, pero no mostraron ninguna actividad catalítica en las condiciones de reacción estudiadas.

Según los resultados presentados en la Figura 7.1, se observan diferencias relevantes entre las cuatro muestras, de donde se pueden extraer importantes conclusiones acerca del papel del Mo y del Zr en la actividad de este tipo de sistemas. Tanto la conversión total como la conversión de HDO se vieron incrementadas tras la incorporación de Mo a la fase activa. Además, se pudo observar que la adición de Zr empeoró el comportamiento catalítico de los catalizadores soportados sobre SBA. La mayor diferencia entre conversión total y de HDO se vio en el catalizador Pt/SBA. Este catalizador convirtió la molécula de DBF tanto en compuestos libres de oxígeno como en compuestos oxigenados. Así, se obtuvo un rendimiento hacia compuestos desoxigenados inferior al 35%. Sin embargo, al añadir Mo a este catalizador (PtMo/SBA) la respuesta catalítica aumentó considerablemente, alcanzando valores de conversión total y de conversión de HDO muy cercanos entre sí, 85 y 87%, respectivamente. El uso de ZrSBA en lugar de SBA causó una disminución en estos sistemas en términos de conversión. Así, la muestra Pt/ZrSBA no llegó a convertir la molécula de DBF

más que un 5%, aunque los valores de conversión total y de HDO fueron muy similares entre sí.

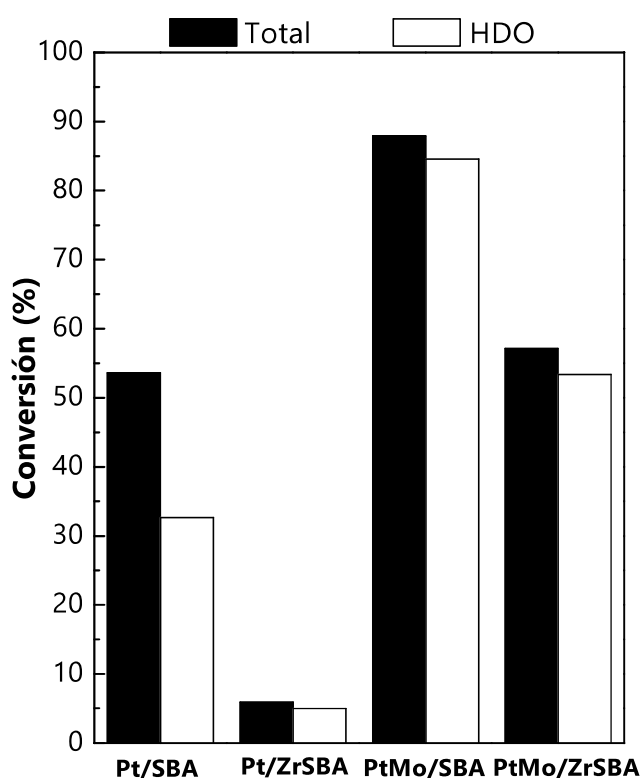


Figura 7.1. Conversión de DBF sobre catalizadores bifuncionales. Condiciones de reacción: $P = 30$ bar, $T = 275$ °C, $LHSV = 3.6$ 1/h, $GHSV = 7200$ Ncc/g_{cat}h, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF = 69.1$.

Sin embargo, la adición de Mo a este catalizador (PtMo/ZrSBA) fue muy positiva en términos de conversión, observándose el mismo comportamiento que en la muestra PtMo/SBA. La presencia de Mo, por tanto, aumentó la conversión considerablemente respecto a la muestra sin Mo y ambas conversiones, total y de HDO, alcanzaron valores cercanos al 60% y 55%, respectivamente. Por lo tanto, considerando estos valores de conversión, se puede establecer la siguiente tendencia: PtMo/SBA > PtMo/ZrSBA > Pt/SBA > Pt/ZrSBA. La adición de Mo a la fase activa

presentó mejoras significativas en la actividad catalítica de la reacción de HDO de DBF, tal y como se había observado en trabajos anteriores [1, 2]. Sin embargo, la presencia de Zr no fue tan relevante, empeorando incluso el comportamiento catalítico.

Respecto a la distribución de los productos de reacción obtenidos por estos catalizadores, se observó que éstos varían con el nivel de conversión, es decir, que la formación de unos u otros compuestos depende de la actividad catalítica. Así, los principales productos de reacción detectados fueron:

- *Compuestos no oxigenados*: principalmente ciclohexano (CH), ciclopentilmetilciclohexano (C-PE-ME-CH), ciclopentilciclohexano (C-PE-CH), y en menor medida bifenilo (BP), ciclohexilbenceno (CHB), biciclohexano (BCH) y benceno (B).
- *Intermedios oxigenados*: 2,3,4,9-tetrahidrodibenzofurano (THDBF), 2-ciclohexilfenol (2-CHP), 2,3,4,4a,9,9a-hexahidrodibenzofurano (HHDBF), dodecahidrodibenzofurano (DHDBF) y los isómeros biciclohexil-2-en-3-ol (BCH-2-en-3-ol).

Si se tiene en cuenta la distribución de productos (Figura 7.2 y Tabla 7.1), la ausencia de Mo y Zr en el catalizador Pt/SBA dio lugar a la peor distribución de productos libres de oxígeno, siendo éste el catalizador que obtuvo el mayor porcentaje de intermedios oxigenados. Entre los compuestos desoxigenados que se obtuvieron con este catalizador están principalmente el C-PE-ME-CH (24%) y el C-PE-CH (19%). Cuando se incorporó Zr en el soporte (Pt/ZrSBA), la respuesta catalítica mejoró en términos de selectividad, dando lugar a una disminución significativa del porcentaje de intermedios oxigenados, obteniéndose únicamente THDBF (13.7%). El principal producto desoxigenado que se obtuvo fue CH y, en menor medida también se obtuvo C-PE-ME-CH.

La mejor distribución de productos se logró al incorporar Mo en la formulación de los catalizadores, aunque la distribución de productos

también depende de la presencia o ausencia de Zr. Así, el catalizador PtMo/SBA fue el que consiguió obtener el mayor porcentaje de productos desoxigenados, principalmente C-PE-ME-CH y C-PE-CH. Y además como intermedios oxigenados se obtuvieron cantidades inferiores al 4% del total de productos obtenidos. Finalmente, cuando se incorporó Mo al catalizador Pt/ZrSBA, la selectividad hacia productos libres de oxígeno también mejoró respecto al catalizador monometálico. Así, los principales compuestos desoxigenados que se obtuvieron fueron C-PE-ME-CH (41.7%), CH (21.1%) y C-PE-CH (17.5%), y la selectividad hacia intermedios oxigenados no superó el 5% del total de productos obtenidos.

Estos resultados ponen de manifiesto que la principal ruta de reacción tiene lugar a través de la hidrogenación, donde los anillos aromáticos se saturan (ver Esquema 6.1, página 190). La adición de Zr y Mo mejoró el rendimiento de HDO, de forma que mejoró la capacidad de hidrogenólisis de los catalizadores resultantes. Al incorporar el Mo, aumentó la selectividad principalmente hacia C-PE-ME-CH, y hacia C-PE-CH en menor medida, no sólo obteniendo productos procedentes de la reacción de hidrogenación. En cambio, la incorporación de Zr en la formulación de los catalizadores facilitó la formación de CH, lo que sugiere que el incremento de acidez favorece la rotura del anillo doble.

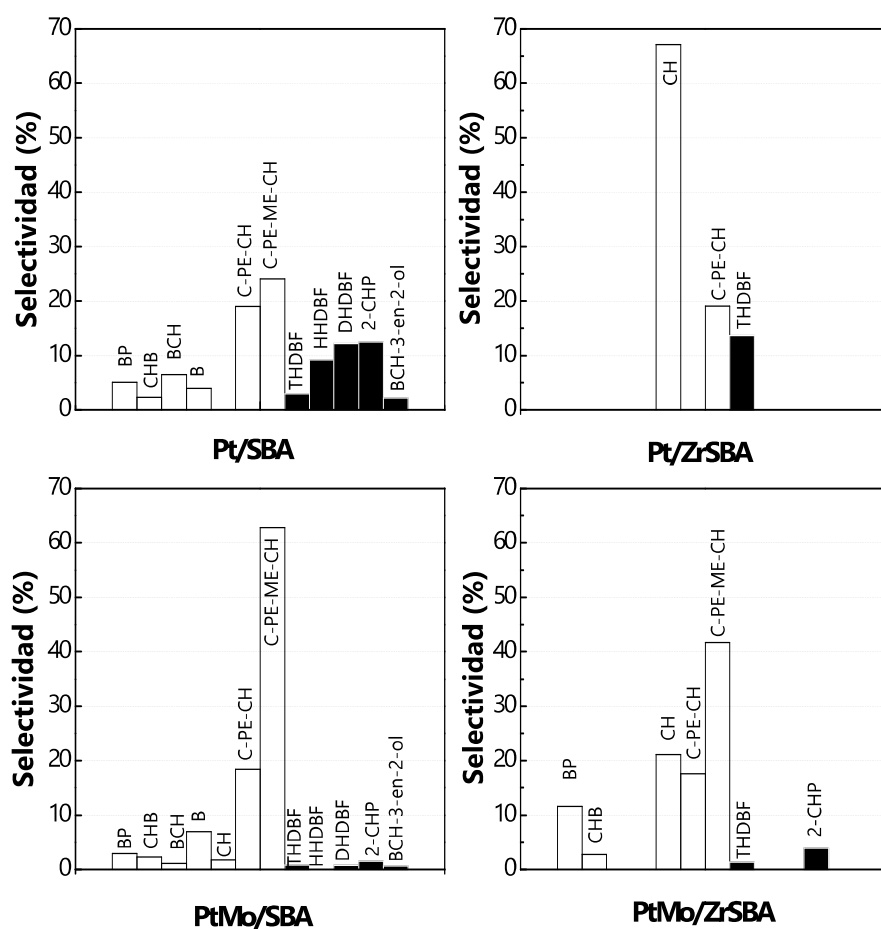


Figura 7.2. Distribución de los productos tras seis horas de reacción para los catalizadores Pt/SBA, Pt/ZrSBA, PtMo/SBA y PtMo/ZrSBA. Condiciones de reacción: $P = 30$ bar, $T = 275$ °C, $LHSV = 3.6$ 1/h, $GHSV = 7200$ Ncc/g_{cat}h, H_2 tiempo de contacto = 6 s, $H_2/DBF = 69.1$.

Tabla 7.1. Valores de selectividad tras seis horas de reacción para los catalizadores soportados sobre SBA y ZrSBA. Condiciones de reacción: $P = 30$ bar, $T = 275$ °C, $LHSV = 3.6$ 1/h, $GHSV = 7200$ Ncc/g_{cat}h, H_2 tiempo de contacto = 6s, $H_2/DBF = 69.1$.

		Pt/SBA	Pt/ZrSBA	PtMo/SBA	PtMo/ZrSBA
% DESOXIGENADOS	BP	5.1	0.0	3.0	11.6
	CHB	2.3	0.0	2.3	2.8
	BCH	6.5	0.0	1.1	0.0
	CH	0.0	67.1	1.7	21.1
	B	4.0	0.0	6.9	0.0
	C-PE-CH	19.0	0.0	18.4	17.5
	C-PE-ME-CH	24.0	19.2	62.9	41.7
% INTERMEDIOS OXIGENADOS	THDBF	2.9	13.7	0.9	1.3
	HHDBF	9.2	0.0	0.0	0.0
	DHDBF	12.2	0.0	0.8	0.0
	2-CHP	12.5	0.0	1.5	4.0
	BCH-3-en-2-ol	2.2	0.0	0.7	0.0

7.2. Caracterización de los catalizadores.

7.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 7.3 se muestran los difractogramas de rayos X medidos a bajo ángulo correspondientes a los soportes utilizados y a los catalizadores.

La gran similitud que se observa en el patrón de DRX de ángulo bajo sugiere que el ordenamiento hexagonal se mantuvo en todos los casos. Se observa además un pico intenso para los soportes, SBA y ZrSBA, que se relaciona con el ordenamiento hexagonal de la sílica [5]. En ambos casos, tras depositar la fase activa, este pico de difracción se desplazó hacia ángulos mayores. El hecho de que estos picos se mantuvieran tras la

impregnación con los metales demuestra que la estructura de la SBA-15 no se destruye.

En el difractograma de rayos X medido a alto ángulo (Figura 7.4), además del hombro entre 20-30° que se asocia a la naturaleza amorfa de estos materiales, se observó en todos los casos, con excepción del soporte ZrSBA, la presencia de dos picos de difracción situados a 16.4 y 42.8°, los cuales están relacionados con la formación de agregados de sílica durante el proceso de síntesis y la preparación de los catalizadores. Se observan también tres reflexiones a 39.8, 46.3 y 67.7° que fueron asignadas a Pt⁰ (PDF 01-087-0640). Estos tres picos se corresponden con los planos cristalinos (111), (200) y (220) de Pt [6]. No se observaron picos de difracción para las especies de Mo, lo que se atribuye a la baja carga de este metal y probablemente a que presente una alta dispersión en los catalizadores.

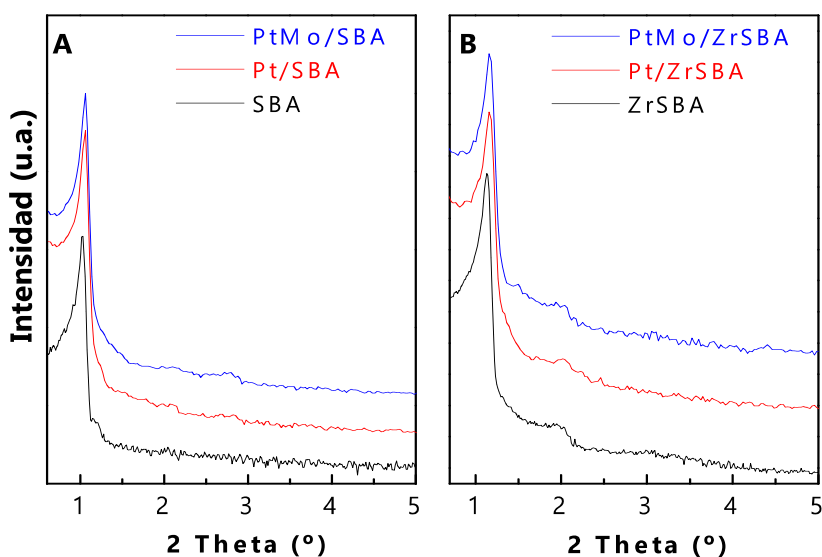


Figura 7.3. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo. (A) soporte y catalizadores basados en SBA; (B) soporte y catalizadores basados en ZrSBA.

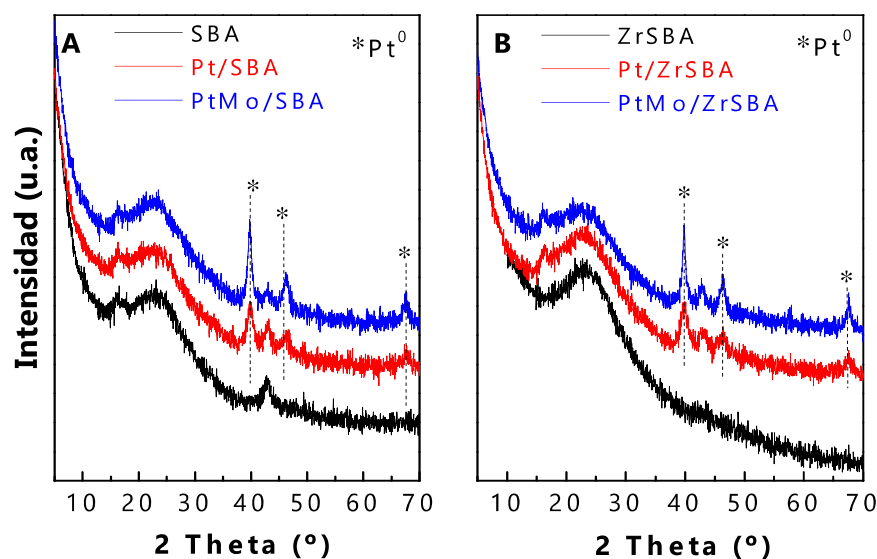


Figura 7.4. Difractogramas de rayos X a alto ángulo. (A) soporte y catalizadores basados en SBA; (B) soporte y catalizadores basados en ZrSBA.

Mediante la ecuación de Scherrer se llevó a cabo una estimación del tamaño de partícula del cristal, cuyos resultados se muestran en la Tabla 7.2. El tamaño de las partículas cristalinas dependió del soporte empleado y de la composición del catalizador. Así, los tamaños de partículas estuvieron comprendidos en el intervalo de 8.3 a 20.0 nm. En este sentido, se obtuvo un tamaño de partícula más bajo en el soporte de SBA y en ausencia de Mo. El tamaño de partícula siguió la tendencia: Pt/SBA < Pt/ZrSBA < PtMo/SBA < PtMo/ZrSBA.

7.2.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C.

Las características texturales de los soportes sintetizados y de los catalizadores se examinaron mediante adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. En las Figuras 7.5 y 7.6 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de tamaño de poro para las muestras basadas en SBA y en ZrSBA, respectivamente. Las propiedades texturales en términos de área

superficial, volumen de poro y diámetro de poro de los soportes y de los catalizadores se incluyen en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Resumen de las propiedades texturales de los soportes y los catalizadores sintetizados.

Muestra	Tamaño partícula (nm) ^a	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g) ^b	d _p (nm) ^c
SBA	-	654	0.50	4.4
Pt/SBA	8.3	514	0.42	4.2
PtMo/SBA	12.8	478	0.40	4.3
ZrSBA	-	581	0.37	2.9
Pt/ZrSBA	10.8	468	0.31	2.7
PtMo/ZrSBA	20.0	460	0.30	2.8

^aTamaño de cristal calculado con la ecuación de Scherrer a partir de los resultados obtenidos por DRX.

^bV_p: Volumen de poro.

^cd_p: Diámetro medio de poro calculado por el método BJH.

Se obtuvo un área superficial bastante elevada, en torno a 600 m²/g en ambos soportes. Las isotermas obtenidas son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, y el ciclo de histéresis de tipo H₂, que son características de materiales mesoporosos ordenados en los cuales hay percolación debida a la interconexión en la red de poros. El aumento inicial del volumen adsorbido a baja presión se debe a la adsorción en monocapa en microporos y mesoporos. Ambos soportes presentaron un bucle de histéresis estrecho en la región P/P₀, entre 0.30 y 0.99 en el soporte ZrSBA y entre 0.42 y 0.99 en el soporte SBA, debido a la condensación capilar dentro de los mesoporos. La diferencia más notable entre ambos soportes se encuentra en el tamaño de poro. Así, el soporte SBA presentó un tamaño de poro mayor (4.4 nm) que el soporte ZrSBA (2.9 nm), que puede desempeñar un papel importante para albergar las fases metálicas. De hecho, en contra de lo esperado, los tamaños de partícula cristalina

obtenidos fueron mayores en el caso del soporte de ZrSBA, lo que podría estar relacionado con su tamaño de poro inferior.

La incorporación de Pt y PtMo al soporte SBA (Figura 7.5 A) dio lugar a una disminución del volumen de N₂ adsorbido a lo largo del intervalo de presiones relativas estudiadas, comparado con el soporte puro. Los resultados (Tabla 7.2) muestran una disminución considerable en el área superficial BET, la cual podría atribuirse al bloqueo de los poros por el depósito de las partículas de Pt y PtMo dentro de los poros. Así, la inclusión de las partículas metálicas dentro de la red de poros se evidencia en los picos de difracción obtenidos a bajo ángulo, los cuales están ligeramente desplazados hacia valores más altos en presencia de Pt y PtMo. Además, la distribución de tamaño de poro también se desplazó hacia valores más bajos tras la incorporación de los metales, corroborando este hecho. Así que las partículas metálicas podrían alojarse dentro de los poros, lo que da lugar a una disminución del volumen de poro observado en ambos catalizadores respecto al soporte puro.

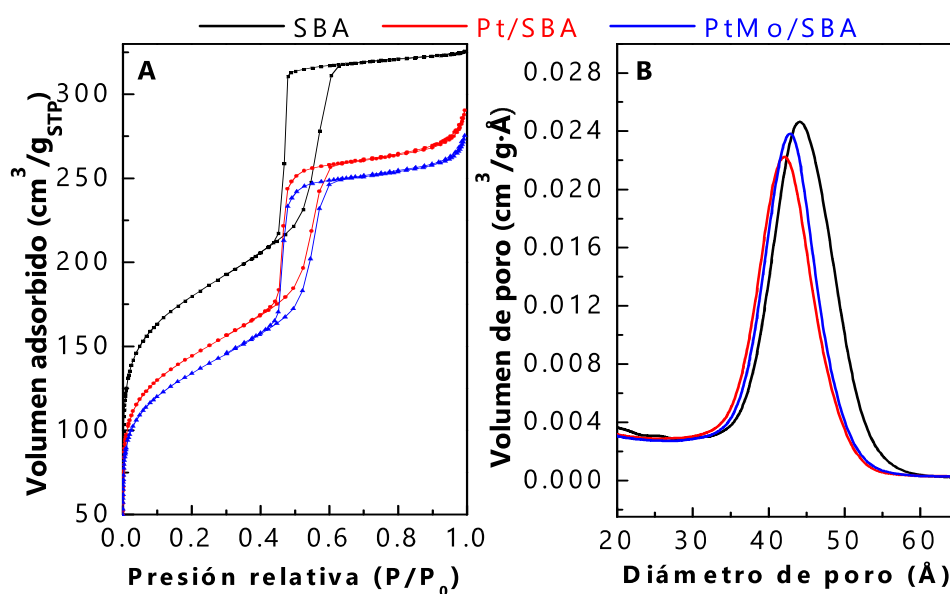


Figura 7.5. *Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (A) y distribución de tamaño de poro (B) de las muestras basadas en SBA.*

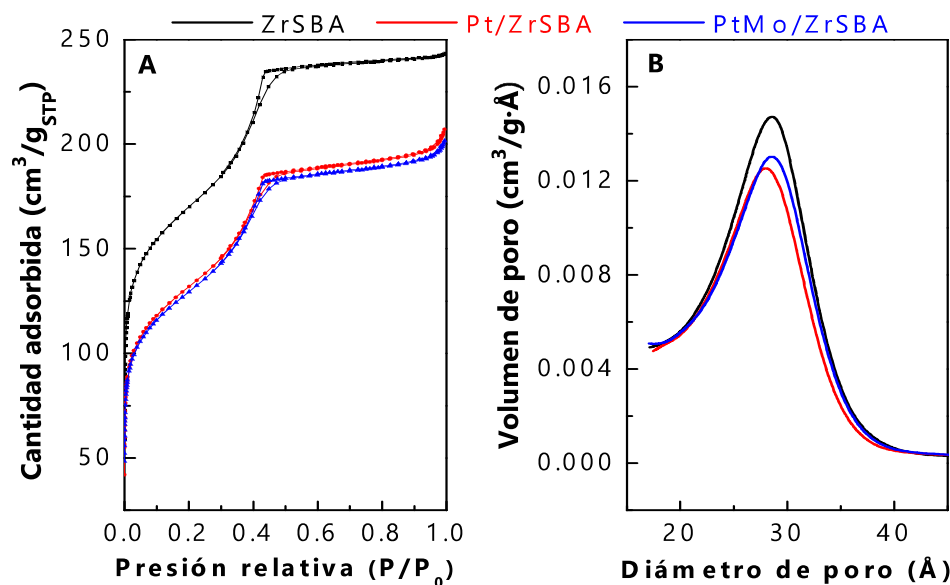


Figura 7.6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (A) y distribución de tamaño de poro (B) de las muestras basadas en ZrSBA.

Un comportamiento similar se observó cuando las fases metálicas (Pt y PtMo) se incorporaron al soporte ZrSBA (Figura 7.6). De nuevo, el volumen de poro disminuyó, indicando que las partículas metálicas se localizan en el interior de los poros.

7.2.3. Desorción Termo-Programada de Amoníaco (DTP- NH_3).

Dado que la acidez es un factor importante que influye en la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrodeshidrogenación de bio-aceite, se analizaron las propiedades ácidas de las muestras mediante DTP- NH_3 . La Tabla 7.3 muestra la cantidad de amoníaco desorbido ($\mu mol NH_3/g$) en los catalizadores soportados de Pt y PtMo y en los soportes SBA y ZrSBA. A partir de las correspondientes señales, se observaron importantes diferencias en función del soporte empleado.

Tabla 7.3. Cantidad de amoníaco desorbido.

Muestra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)				$\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$
	Zona I	Zona II	Zona III	Total	
SBA	149.1	19.6	38.9	207.6	0.32
Pt/SBA	51.4	18.6	45.4	115.4	0.22
PtMo/SBA	96.6	19.4	55.1	171.1	0.36
ZrSBA	255.7	193.1	181.6	630.4	1.09
Pt/ZrSBA	236.7	222.1	161.3	620.1	1.33
PtMo/ZrSBA	328.4	240.6	154.0	723.1	1.57

Zona I: NH_3 desorbido entre 100 y 250 °C.

Zona II: NH_3 desorbido entre 250 y 350 °C.

Zona III: NH_3 desorbido entre 350 y 550 °C.

Teniendo en cuenta el comportamiento observado para esta familia de compuestos, la cantidad de amoníaco desorbido se cuantificó considerando tres zonas principales, como se indican en la Tabla 7.3 y en la Figura 7.7. Para el soporte SBA, la principal banda de desorción de amoníaco tuvo lugar a baja temperatura (< 250 °C) aunque esta muestra también desorbió una pequeña cantidad de amoníaco a temperaturas medias. Tras añadir el Pt y el PtMo al soporte SBA, la banda de desorción a baja temperatura disminuyó en intensidad, mientras que el perfil de desorción a temperaturas medias (250-550 °C) cambió. Este hecho es indicativo de la localización preferencial de las fases metálicas sobre los sitios ácidos del soporte, probablemente adscritos a sitios OH^- (ver resultados de RMN más adelante), y a la creación de nuevos sitios de acidez más fuerte y asociados a las fases metálicas. La muestra de PtMo/SBA evidenció la acidez creada por la presencia de Mo en comparación con la muestra de Pt/SBA, por lo que el amoníaco desorbido entre 300-550 °C fue mayor. Por lo tanto, a partir de estos datos, se observó que la acidez de las muestras de SBA era principalmente de naturaleza débil (ver desorción entre 100 y 300 °C) y la incorporación de Mo, principalmente, incrementó la presencia de sitios ácidos de fortaleza media. En esta familia, la acidez

normalizada disminuyó tras la adición de Pt, pero aumentó debido al efecto del Mo en el caso de las muestras bimetalicas.

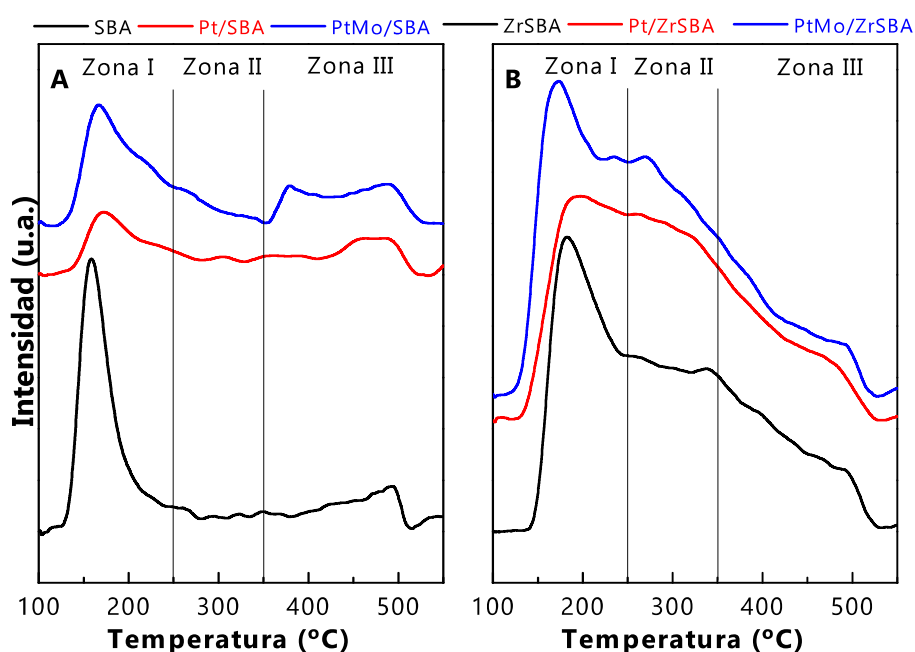


Figura 7.7. Curvas de DTP-NH₃ obtenidas para las muestras basadas en (A) SBA y (B) ZrSBA.

Si se considera la familia ZrSBA, el perfil de desorción de amoníaco del soporte ZrSBA fue diferente al presentado por el soporte SBA. El principal pico de desorción se desplazó hacia temperaturas más altas, 160 °C para la SBA y 180 °C para el ZrSBA, apuntando a una acidez más fuerte en el ZrSBA. En este caso, las contribuciones en cada zona fueron más evidentes y esta familia presentó una gran proporción de sitios ácidos de fortaleza baja y media. Como en el caso de la SBA, la incorporación de Pt provocó una disminución de intensidad de la banda principal a baja temperatura (centrada a 180 °C) y un ensanchamiento de la señal, indicando nuevamente la ubicación de Pt en los sitios ácidos del soporte y la creación de nuevos sitios. Además, también se observó un ligero

aumento de la cantidad total desorbida en la Zona II. En el caso del catalizador PtMo/ZrSBA, la adición de Mo aumentó la cantidad de amoníaco desorbido en las Zonas I y II, y por lo tanto aumentó la cantidad de sitios ácidos débiles y medios en comparación con la muestra de Pt/ZrSBA. Los sitios ácidos en catalizadores que contienen molibdeno generalmente están relacionados con la presencia de especies Mo^{6+} coordinadas en la superficie (sitios ácidos de Lewis) [7], aunque en el caso de los sistemas bimetálicos PtMo, el aumento de la acidez después de la incorporación de Mo está relacionada con la formación de nuevos sitios ácidos de Brønsted [8] (ver resultados de RMN).

7.2.4. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS).

La composición química de la superficie de los catalizadores frescos se evaluó mediante XPS. Las energías de ligadura de la señal Si $2p$ fueron muy similares (103.4 eV) en las cuatro muestras estudiadas, y se atribuyeron a la fase O-SiO de la SiO_2 [9]. La señal Zr $3d$ no se vio afectada por la incorporación de Mo. Teniendo en cuenta la señal de Mo (Figura 7.8), en ambos catalizadores se observaron dos contribuciones debidas al doblete spin-órbita del Mo $3d$. La energía de ligadura de la componente Mo $3d_{5/2}$ se ubicó a 232.8 eV para la muestra de PtMo/SBA y a 232.7 eV para la muestra PtMo/ZrSBA. Estos valores están de acuerdo con los valores reportados para el MoO_3 [10, 11]. El espectro de la señal Pt $4f$ de los cuatro catalizadores mostró dos dobletes en todos los casos, como se puede ver en la Figura 7.8. La primera componente del Pt $4f_{7/2}$ correspondiente a los catalizadores sin Mo se localizó a 70.7 eV y se asignó a Pt^0 , y la segunda componente se localizó a 71.7 eV en el Pt/SBA y a 71.9 eV en el Pt/ZrSBA, que son características del ion Pt^{2+} correspondiente a PtO [12]. La presencia de Mo en los catalizadores aumentó la energía de ligadura del primer doblete con respecto a los catalizadores sin Mo, 71.2 eV para el PtMo/SBA y 71.1 eV para el PtMo/ZrSBA, y el mismo incremento en la energía de ligadura se produjo con el segundo doblete en las muestras con Zr. El

catalizador PtMo/SBA presentó este doblete ligeramente desplazado a energías de enlace más altas, y la proporción de esta especie asociada al óxido de platino es mucho menor que en los otros casos, es decir, este catalizador posee la mayor proporción de platino reducido.

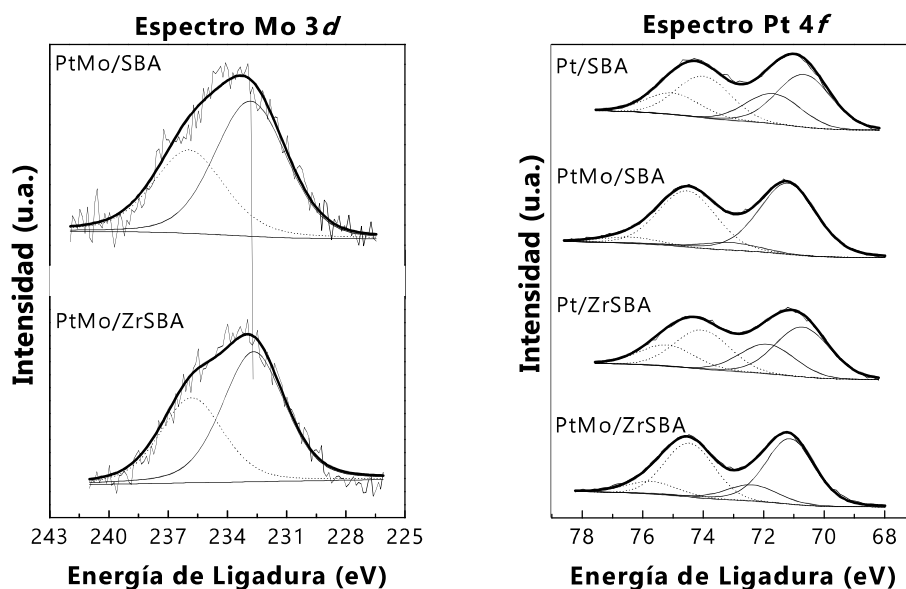


Figura 7.8. Espectros de Mo 3d y Pt 4f de los catalizadores estudiados.

En general, la señal de Pt 4f se desplazó hacia valores de energía de enlace mayores cuando estaba en presencia de Mo y Zr. Estos resultados se deben probablemente a la interacción del Pt con el Mo y también con el soporte cuando está presente el Zr. Como consecuencia de la interacción entre Pt y Mo, la reducibilidad del Pt se vio mejorada, como puede observarse a partir de las contribuciones de cada especie (Tabla 7.4) y también, más adelante, a partir de los resultados de RTP-H₂. En cambio, la interacción del Pt con el soporte ZrSBA emporó la reducibilidad del Pt, lo cual también se observa en el análisis de RTP-H₂.

Tabla 7.4. Valores de energía de ligadura de los diferentes elementos presentes en los catalizadores.

Catalizadores	Energía de Ligadura(eV)					
	Pt 4f _{7/2}		Mo 3d _{5/2}	O 1s	Si 2p	Zr 3d _{5/2}
	Pt ⁰	PtO				
Pt/SBA	70.7 (71.4)	71.7 (28.6)	–	532.9	103.6	–
PtMo/SBA	71.2 (90.5)	73.1 (9.5)	232.8	533.1	103.8	–
Pt/ZrSBA	70.7 (63.8)	71.9 (36.2)	–	532.8	103.5	183.5
PtMo/ZrSBA	71.1 (79.6)	72.4 (20.4)	232.7	533.0	103.7	183.5

Entre paréntesis, el porcentaje de cada especie.

Tabla 7.5. Relaciones atómicas de superficie.

	Pt/Mo	Pt/Si Pt/(Zr+Si)	Mo/Si Mo/(Zr+Si)
Pt/SBA	-	0.0036	-
PtMo/SBA	1.85	0.0066	0.0333
Pt/ZrSBA	-	0.0066	-
PtMo/ZrSBA	1.73	0.0084	0.0049

Las relaciones de superficie atómicas, que se resumen en la Tabla 7.5, indican que la superficie de metal expuesto depende en gran medida de la presencia de Zr y Mo.

Al considerar el efecto del Mo, se observa cómo las relaciones atómicas Pt/Si y Pt/(Si+Zr) se vieron incrementadas, y este mismo efecto se produjo también por la presencia de Zr en la estructura mesoporosa, donde se produjo una mejora de la exposición de la superficie de Pt, y por lo tanto, una mejor dispersión del Pt. Así, la adición de Mo mejoró la exposición de Pt en la superficie, sin embargo la presencia de sitios ácidos en el soporte fue perjudicial para la exposición a Mo. Estos datos sugieren

que el Mo debería estar interaccionando con los sitios ácidos del soporte (sitios de Zr) y el Pt debería localizarse preferentemente sobre las partículas de Mo y que, por lo tanto, obstaculizaría la detección de Mo por el haz de rayos X. Esta configuración de catalizador explica el desplazamiento del perfil de reducción a baja temperatura en la muestra PtMo/ZrSBA comparada con la muestra PtMo/SBA. En cambio, en el caso del catalizador PtMo/SBA, el hecho de que la superficie expuesta de Mo fuera mucho mayor (siete veces más) hace que una gran proporción de Mo no esté cubierto por Pt. Los resultados de XPS y RTP-H₂ (página 230) demuestran que la reducibilidad del Pt mejoró en ambos catalizadores tras la adición de Mo, siendo mejor en el PtMo/SBA. Se espera que en esta muestra las fases metálicas estén cerca para modificar la reducibilidad del Pt y presenten una alta dispersión debido a la alta exposición de la superficie del metal observada para este catalizador.

7.2.5. Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (RMN).

Con el objetivo de dilucidar la interacción de los metales (Pt y Mo) con la estructura de SBA y también para evaluar los sitios OH⁻ presentes, se llevó a cabo un análisis de RMN en estado sólido de la señal ²⁹Si. Así, se pueden evaluar los posibles cambios en el estado de coordinación del Si tras la incorporación de Pt y Mo (Figura 7.9). El espectro de RMN de la señal ²⁹Si se realizó tanto para los dos soportes (SBA y ZrSBA) como para los catalizadores que contienen Pt y PtMo. En todos los casos se obtuvieron dos señales principales localizadas a -111 y -101 ppm, las cuales se corresponden con las unidades Q⁴ (x=4) y Q³ (x=3) de la especie Si(OSi)_x(OH)_{4-x}, respectivamente [13]. La pequeña contribución a -91 ppm podría asignarse a especies Q² (Si(OSi)₂(OH)₂) [14].

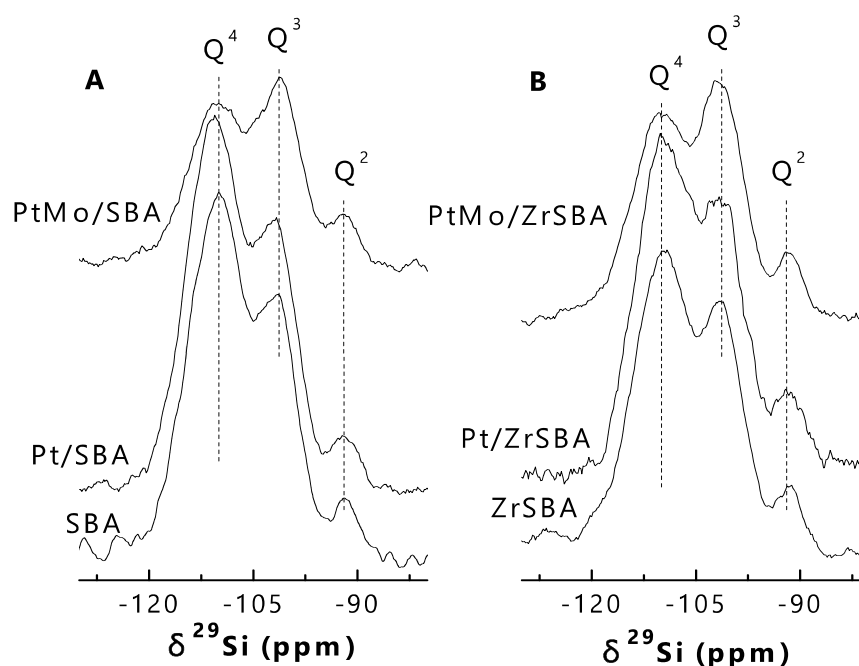


Figura 7.9. Espectros ^{29}Si de RMN en estado sólido: A) muestras basadas en SBA; B) muestras basadas en ZrSBA.

Si se compara todo el espectro, se puede observar que las especies con entorno de coordinación Q^4 fueron las principales afectadas por el depósito de los metales sobre los soportes. La adición de Pt sólo desplazó la señal de la especie Q^3 hacia valores más altos, mientras que la presencia de Pt y de Mo cambió la distribución de los entornos de coordinación Q^3 y Q^4 . Se vio una gran proporción de sitios OH^- , responsable de la acidez de Brønsted, tras el depósito de la fase activa, corroborando los resultados de DTP- NH_3 . Las especies Q^2 apenas se vieron afectadas.

7.2.6. Reducción Termo-Programada de Hidrógeno (RTP- H_2).

La reducibilidad de las especies presentes se evaluó mediante RTP- H_2 . Los correspondientes perfiles de reducción se muestran en la Figura 7.10.

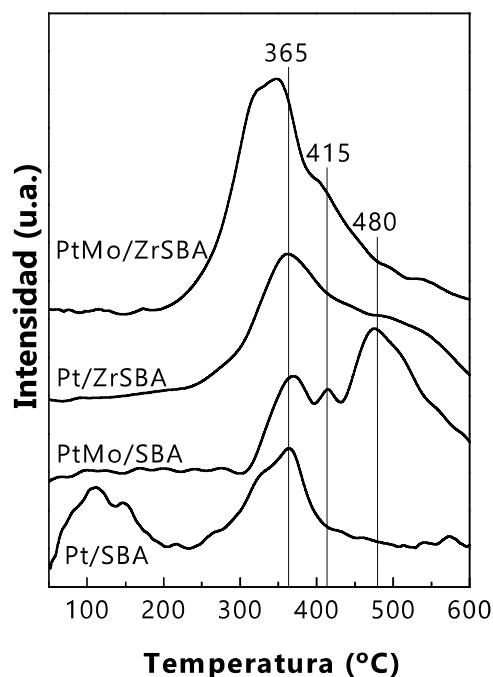


Figura 7.10. Perfiles de reducción termo-programada de hidrógeno de los catalizadores frescos.

En el caso del catalizador monometálico Pt/SBA, se observa una banda ancha y débil centrada a 130 °C y otra banda a mayor temperatura, cuyo máximo se localiza a 365 °C. Esto implica que las partículas de Pt presentan una reducibilidad diferente, asociada probablemente a la diferencia de tamaño de partícula: las partículas mayores son altamente reducibles, mientras que las partículas de menor tamaño interactúan con fuerza con el soporte, por lo que la reducción es mucho más difícil. Cuando

se añade Mo se altera el perfil de reducción, de forma que la banda de reducción a baja temperatura desaparece mientras que, a mayor temperatura se observan tres contribuciones: una a 365 °C que se asocia al Pt y dos nuevas a 415 y 480 °C debidas a la reducción de Mo. En la bibliografía se encuentra que este intervalo de temperaturas de reducción de las especies de molibdeno es característico del óxido de molibdeno soportado sobre sílice [15]. Por tanto, se puede afirmar que la presencia de Mo mejora la reducibilidad de las especies de Pt.

En el caso de las muestras soportadas sobre ZrSBA, los perfiles de reducción obtenidos fueron diferentes. El catalizador Pt/ZrSBA mostró una banda ancha entre 300 y 600 °C, lo que indica que esta muestra no presentó una alta reducibilidad de las partículas de óxido de platino como en el caso de la muestra Pt/SBA, y que se asocia a la mayor fuerza de interacción del Pt con el soporte ácido. En cambio, al añadir el Mo, el perfil de reducción se desplazó hacia temperaturas más bajas, pero debido a que la reducción de Pt y Mo en esta muestra se envuelve bajo la misma curva, no fue posible distinguir si la reducción del Pt se vio mejorada por la presencia de Mo. Sin embargo, si se compara el perfil de reducción de la muestra PtMo/ZrSBA con el de la muestra PtMo/SBA, se observa que la reducción de Mo tiene lugar a más baja temperatura en la muestra PtMo/ZrSBA, lo que indica una mejor reducibilidad del Mo en esta muestra. Este hecho se explica considerando la activación del hidrógeno en las partículas metálicas y el desbordamiento (*spillover*) posterior en el soporte, o en este caso a las especies de Mo [16]. A partir de estos perfiles, se espera que la interacción Pt-Mo y por lo tanto, la ubicación relativa en el soporte, sea diferente en cada muestra.

7.3. Correlación Estructura-Actividad.

La caracterización de los catalizadores puso de manifiesto cómo la incorporación de molibdeno a los catalizadores Pt/SBA y Pt/ZrSBA supuso un aumento notable tanto de la conversión de H₂O como de la

selectividad hacia productos desoxigenados respecto a los catalizadores monometálicos de platino. Pese a la baja carga metálica de Mo empleada en los catalizadores (no observado en DRX), la incorporación de éste a las muestras monometálicas dio lugar a un aumento considerable de actividad, por lo que se pone de manifiesto el importante papel que desempeña el Mo en la actividad de HDO en este tipo de sistemas. La incorporación de las fases metálicas en los soportes no modificó la estructura hexagonal de la SBA, así como tampoco lo hizo la adición de Zr, de forma que las partículas metálicas se alojaron preferencialmente en el interior de la estructura mesoporosa de los soportes. Así, los metales se localizaron preferentemente sobre los sitios ácidos de los soportes, creando además nuevos sitios ácidos de Brønsted por la presencia de grupos OH⁻, observado también mediante el análisis llevado a cabo por RMN en estado sólido. La acidez de las muestras de SBA fue principalmente de naturaleza débil, y la incorporación de Mo incrementó la presencia de sitios ácidos de fortaleza media. Sin embargo, los materiales basados en ZrSBA obtuvieron una acidez mayor debido a la presencia de Zr, por lo que tras la incorporación de los metales, la acidez aumentó, dando lugar a sitios ácidos de baja y media resistencia, que repercutieron en una menor conversión de HDO. En este caso, el Mo también aumentó la cantidad de sitios débiles y medios, asociados a la presencia de especies de Mo⁶⁺, tal y como mostró el análisis mediante XPS, donde se observó la presencia de especies de MoO₃. También mediante XPS se vio que en todos los catalizadores la mayor parte del platino estaba como Pt metálico, estando la fase PtO en menor proporción. Además, el catalizador que obtuvo el mejor rendimiento de HDO (PtMo/SBA) fue el que tuvo la mayor proporción de Pt reducido, debido a que ésta mejoró por la presencia de Mo, como también se observó en el análisis de RTP-H₂. En la muestra PtMo/ZrSBA en cambio, el Mo interactuó con los sitios ácidos de Zr en el soporte, de forma que el Pt se localizó preferentemente sobre las partículas de Mo, como se pudo observar a partir las relaciones atómicas de superficie. En cambio, en el

catalizador PtMo/SBA, el Pt no llegó a cubrir toda la superficie expuesta de Mo.

7.4. Conclusiones.

El comportamiento catalítico de los catalizadores preparados puso en evidencia la importancia de la bifuncionalidad en reacciones de HDO. Los valores de conversión indicaron que tanto el Mo como los sitios ácidos en el soporte mejoraron la capacidad de hidrogenólisis de los catalizadores resultantes, ya que los valores de conversión de HDO y total fueron más próximos entre sí, excepto en el caso de la muestra Pt/SBA. Las diferencias entre la acidez, relación entre dispersión de la fase activa y superficie expuesta, reducibilidad e interacción entre los componentes metálicos explican los resultados catalíticos. En general, la adición de Mo fue más relevante que el uso de un soporte ácido, a pesar de que en ambos casos se mejoró la acidez (principalmente acidez de Brønsted). La reducibilidad del Pt fue mejor al incorporar Mo. Además, en ausencia de sitios ácidos fuertes, la superficie expuesta de Mo es mayor y debería jugar un papel importante en la actividad de HDO de los catalizadores. El catalizador PtMo/SBA fue el que obtuvo los mejores resultados debido a su moderada acidez, alta reducibilidad y elevada superficie metálica expuesta.

Referencias.

- [1] D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysts* 7 (2017) 176.
- [2] D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón, *Applied Catalysis A: General* 547 (2017) 86-95.
- [3] E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 147-190.
- [4] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon, *Catalysis Communications* 12 (2011) 597-601.
- [5] S. Garg, K. Soni, T. Ajeeth Prabhu, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, *Catalysis Today* 261 (2016) 128-136.
- [6] Y. Yin, Z.-F. Yang, Z.-H. Wen, A.-H. Yuan, X.-Q. Liu, Z.-Z. Zhang, H. Zhou, *Scientific Reports* 7 (2017) 4509.
- [7] T. Kataoka, *Journal of Catalysis* 112 (1988) 66-79.
- [8] K. Jaroszewska, A. Masalska, D. Marek, J.R. Grzechowiak, A. Zemská, *Catalysis Today* 223 (2014) 76-86.
- [9] N. Boufaden, R. Akkari, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, M. Said Zina, A. Ghorbel, *Applied Catalysis A: General* 502 (2015) 329-339.
- [10] A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, J.L.G. Fierro, A. Jiménez-López, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 258-267.
- [11] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2660-2669.
- [12] N. Boufaden, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, R. Guil López, R. Akkari, M. Said Zina, *Materials Chemistry and Physics* 209 (2018) 188-199.
- [13] F. Kooli, Y. Liu, K. Hbaieb, R. Al-Faze, *Microporous and Mesoporous Materials* 226 (2016) 482-492.
- [14] J. Zhang, Z. Ma, J. Jiao, H. Yin, W. Yan, E.W. Hagaman, J. Yu, S. Dai, *Microporous and Mesoporous Materials* 129 (2010) 200-209.
- [15] H.M. Ismail, M.I. Zaki, G.C. Bond, R. Shukri, *Applied Catalysis* 72 (1991) L1-L12.
- [16] J.R. Grzechowiak, I. Wereszczako-Zielińska, J. Rynkowski, M. Ziótek, *Applied Catalysis A: General* 250 (2003) 95-103.
- [17] T. Prasomsri, T. Nimmanwudipong, Y. Román-Leshkov, *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 1732.

- [18] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 2660.
- [19] M.W. Nolte, J. Zhang, B.H. Shanks, *Green Chem.* 18 (2016) 134-138.
- [20] M. Shetty, K. Murugappan, T. Prasomsri, W.H. Green, Y. Román-Leshkov, *Journal of Catalysis* 331 (2015) 86-97.
- [21] L. Xu, Z. Han, Y. Zhang, Y. Fu, *RSC Adv.* 6 (2016) 108217-108228.
- [22] V.O.O. Gonçalves, C. Ciotonea, S. Arrii-Clacens, N. Guignard, C. Roudaut, J. Rousseau, J.-M. Clacens, S. Royer, F. Richard, *Applied Catalysis B: Environmental* (2017).
- [23] S.L. Yohe, H.J. Choudhari, D.D. Mehta, P.J. Dietrich, M.D. Detwiler, C.M. Akatay, E.A. Stach, J.T. Miller, W.N. Delgass, R. Agrawal, F.H. Ribeiro, *Journal of Catalysis* 344 (2016) 535-552.
- [24] A. Robinson, G.A. Ferguson, J.R. Gallagher, S. Cheah, G.T. Beckham, J.A. Schaidle, J.E. Hensley, J.W. Medlin, *ACS Catalysis* 6 (2016) 4356-4368.
- [25] A.M. Robinson, M.M. Montemore, S.A. Tenney, P. Sutter, J.W. Medlin, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 26716-26724.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo 8

Comparación de los catalizadores estudiados



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Resumen.

En este capítulo se ha llevado a cabo un estudio comparativo de todos los catalizadores estudiados a lo largo de esta tesis en la reacción de hidrodeshidrogenación de dibenzofurano, para establecer cuál de las muestras sintetizadas ha obtenido los mejores resultados en términos de conversión de HDO y selectividad hacia productos desoxigenados.

8.1. Catalizadores empleados en la reacción de HDO de DBF.

A lo largo de esta tesis se han estudiado varias familias de catalizadores basados en metales nobles (Pd y Pt) y Mo. Para sintetizar los catalizadores, los metales se han soportado sobre cuatro tipos diferentes de soportes.

- Sílice comercial.
- Heteroestructura laminar de fosfato de zirconio (PPH).
- SBA-15.
- SBA-15 dopada con zirconio (ZrSBA-15).

En un estudio preliminar con los catalizadores soportados sobre SiO_2 , se llevó a cabo la reacción de HDO a diferentes temperaturas y presiones, de forma que se estudió la reacción variando la presión (15 y 30 bar) a temperatura constante (275 °C), y variando la temperatura (250 y 275 °C) manteniendo la presión constante (30 bar). Posteriormente, y tras analizar los resultados obtenidos con los catalizadores soportados sobre SiO_2 , se estudiaron las mismas fases activas (Pt, Pd y Mo) soportadas sobre PPH. Las reacciones de HDO de DBF con estos materiales se llevaron a cabo a 275 °C y dos presiones de hidrógeno, 15 y 30 bar. Por último, viendo que los mejores resultados de los materiales soportados tanto en sílice como en PPH se obtuvieron a 275 °C y 30 bar de presión de hidrógeno, se propuso evaluar los catalizadores basados en Pt y Mo soportados sobre SBA-15 y ZrSBA-15 en la reacción de HDO de DBF bajo estas condiciones de temperatura y presión de hidrógeno.

Resumiendo, la reacción de HDO de DBF se llevó a cabo bajo distintas presiones de hidrógeno y temperatura, de forma que se establecieron tres condiciones de reacción, que se analizarán en conjunto a continuación, exceptuando los resultados experimentales obtenidos a 30 bar de hidrógeno y 250 °C, debido a que, bajo estas condiciones preliminares, sólo se estudiaron dos catalizadores (PdMo/ SiO_2 y PtMo/ SiO_2),

los cuales no dieron lugar a conversiones de HDO elevadas (54.8% y 47.9% respectivamente).

- Reacción a 15 bar y 275 °C.
- Reacción a 30 bar y 250 °C.
- Reacción a 30 bar y 275 °C.

8.1.1. Catalizadores estudiados en la reacción de HDO de DBF llevada a cabo a 15 bar y 275 °C.

En términos generales, se puede decir que la presencia de molibdeno en los catalizadores (a pesar de contener tan sólo un 1% en peso de Mo), dio lugar a una mejora notable de la capacidad de hidroxigenación de la molécula de dibenzofurano, comparado con los catalizadores monometálicos de metales nobles. Este hecho es aún más remarcable si se tiene en cuenta que, en ningún caso, los catalizadores monometálicos de molibdeno fueron capaces de desoxigenar la molécula de dibenzofurano. Por ello, el efecto sinérgico que se da entre el molibdeno y los metales nobles resulta fundamental en la capacidad de hidroxigenación de estos catalizadores. Por otro lado, se comprobó que el Pd promueve mayoritariamente las reacciones de hidrogenación para obtener principalmente BCH, mientras que el Pt promueve fundamentalmente las reacciones de hidrogenólisis, obteniendo productos como C-PE-ME-CH, C-PE-CH o BCH. Se comprobó también que tanto el Mo como el Zr (empleado en el PPH y el ZrSBA-15) promovieron la reacción de hidrogenólisis de DBF.

Al comparar los resultados obtenidos cuando se llevó a cabo la reacción de HDO de DBF a 15 bar y 275 °C, cuyos resultados se resumen en la Figura 8.1, se observa que con el catalizador PtMo/PPH se obtuvieron los mejores resultados tanto en conversión de HDO (81.7%) como en selectividad hacia productos libres de oxígeno (90.3%). Al analizar los catalizadores monometálicos de Pd y Pt soportados sobre SiO₂ y PPH, se

puede ver cómo éstos no consiguieron alcanzar conversiones de HDO superiores al 55% (Pt/SiO₂), y tampoco fueron muy selectivos, no superando el 40% de selectividad, salvo en el caso de Pt/PPH donde se llegó a alcanzar un 96.3% de selectividad hacia productos desoxigenados tras seis horas de reacción, aunque éste catalizador se desactivó a medida que transcurrió la reacción. Esta misma desactivación también la sufrió el catalizador Pt/SiO₂. En cambio, los catalizadores monometálicos de Pd (Pd/SiO₂ y Pd/PPH) tuvieron un comportamiento más estable aunque obtuvieron peores conversiones de HDO y selectividades. Respecto a los catalizadores bimetálicos soportados sobre SiO₂ y PPH, se observa, como se ha comentado anteriormente, que el catalizador PtMo/PPH fue el que presentó la mejor conversión de HDO y la mejor selectividad hacia productos desoxigenados, teniendo además un comportamiento estable durante todo el transcurso de la reacción. El mismo catalizador soportado sobre SiO₂ (PtMo/SiO₂) dio lugar a un 75% de conversión de HDO tras seis horas de reacción y un 88.3% de selectividad. Aunque inicialmente éste catalizador sufre una ligera desactivación, su actividad se estabiliza a partir de la cuarta hora de reacción. A pesar de ello, éste catalizador no logra superar el resultado alcanzado con el catalizador PtMo/PPH. Por contra, los catalizadores bimetálicos de paladio (PdMo/SiO₂ y PdMo/PPH) sufrieron una continua desactivación a lo largo de la reacción, obteniendo conversiones de HDO bastantes inferiores a las logradas con los catalizadores bimetálicos de platino. En cuanto a la selectividad, los catalizadores bimetálicos de PdMo apenas lograron superar el 50% de productos libres de oxígeno.

Por lo tanto, en las condiciones de reacción estudiadas en este apartado, el mejor catalizador, tanto por conversión como por selectividad, fue el PtMo/PPH.

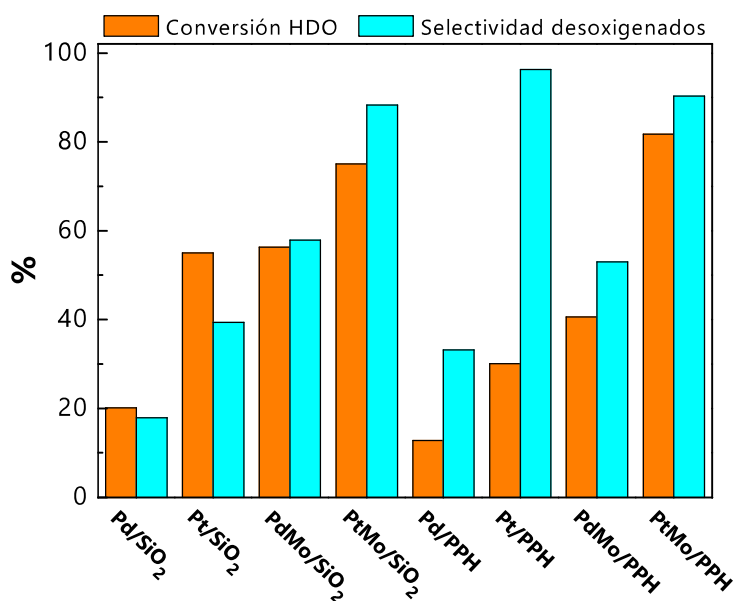


Figura 8.1. Conversión de HDO y selectividad hacia productos desoxigenados tras seis horas de reacción. Condiciones de reacción: $P = 15$ bar de H_2 y $T = 275$ °C.

8.1.2. Catalizadores estudiados en la reacción de HDO de DBF llevada a cabo a 30 bar y 275 °C.

Los catalizadores sintetizados a lo largo de este estudio se evaluaron en la reacción de HDO de DBF a la presión de 30 bar de H_2 y a 275 °C. Bajo estas condiciones de reacción, los catalizadores se mostraron, en general, más eficientes en la conversión de la molécula de DBF hacia productos desoxigenados que en las otras condiciones de reacción estudiadas.

Los catalizadores monometálicos evaluados bajo estas condiciones de reacción (Pt/SBA y Pt/ZrSBA) apenas fueron capaces de convertir la molécula de DBF. El Pt/SBA fue el catalizador monometálico que en mayor porcentaje convirtió la molécula de DBF, alcanzando tan sólo un 32.7% de conversión de HDO. Sin embargo, cuando se incorporó Mo a los

catalizadores de metales nobles, la situación, tanto en conversión como en selectividad, mejoró enormemente. Así, los catalizadores PtMo/SiO₂, PdMo/PPH y PtMo/ZrSBA aumentaron en más de un 20% la conversión de HDO en el peor de los casos y además, todos ellos presentaron altas selectividades después de seis horas de reacción, 86.9%, 66.6% y 94.7%, respectivamente. Pero hubo otros catalizadores como el PdMo/SiO₂, el PtMo/PPH o el PtMo/SBA que llegaron a ser capaces de transformar la molécula de DBF en un porcentaje superior al 80%, observándose también altos valores de selectividad hacia productos libres de oxígeno. Cabe destacar que estos tres catalizadores no mostraron pérdida de actividad durante las seis horas de reacción en las que fueron evaluados. De estas tres muestras, el PdMo/SiO₂ presentó la mayor conversión de HDO, con un 92.8% de DBF convertido y con una alta selectividad de HDO (93.6%). El PtMo/PPH y el PtMo/SBA presentaron resultados similares, en torno al 83% de conversión de HDO y selectividades superiores al 90%.

Por tanto, bajo las condiciones de reacción estudiadas en este apartado, el catalizador PdMo/SiO₂ presentó los mejores resultados, seguido muy de cerca de los catalizadores bimetálicos de Pt soportados sobre PPH y SBA (PtMo/PPH y PtMo/SBA).

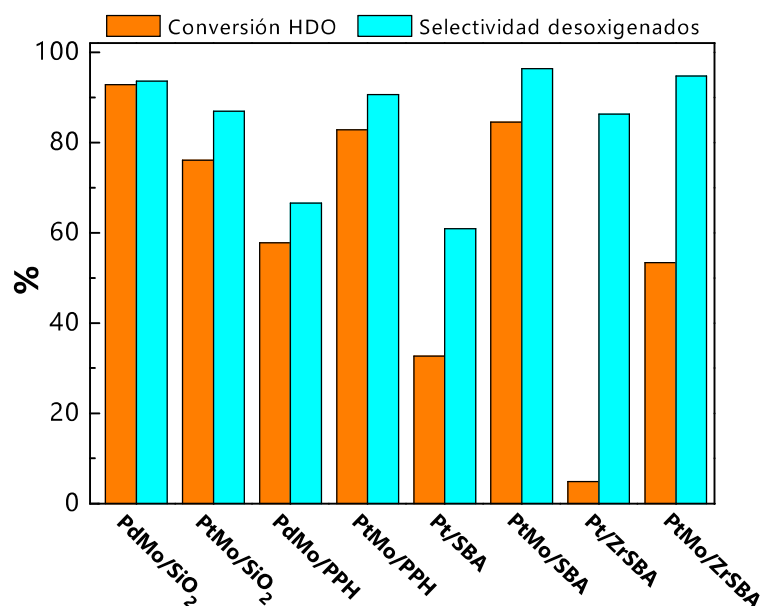


Figura 8.2. Conversión de HDO y selectividad hacia productos desoxigenados tras seis horas de reacción. Condiciones de reacción: $P = 30$ bar de H_2 y $T = 275$ °C.

8.1.3. Comparación de los mejores catalizadores bajo distintas condiciones experimentales.

La Figura 8.3 muestra un resumen de los catalizadores analizados en los apartados anteriores y que han presentado los mejores resultados catalíticos bajo las condiciones de reacción estudiadas. En este resumen se evidencia claramente cómo la sinergia existente entre los metales nobles y el molibdeno es fundamental en el rendimiento de la reacción y en su selectividad hacia los productos deseados. Independientemente de las condiciones de reacción empleadas a lo largo de este estudio, se ha podido comprobar cómo el rendimiento y la selectividad logrados por los catalizadores monometálicos de Pd, Pt y Mo no han llegado a alcanzar los valores logrados por los catalizadores bimetálicos de PdMo y PtMo, independientemente del soporte utilizado en cada catalizador. De entre todos ellos, el catalizador de PdMo/SiO₂ es el que presentó el mejor

rendimiento cuando la reacción se realiza a 30 bar de H₂ y 275 °C, logrando además desoxigenar hasta el 90% de la molécula de DBF. Hay que destacar el hecho de que si se disminuye la temperatura de reacción en 25 °C (hasta 250 °C), se observa una disminución del 40% en conversión y selectividad para este mismo catalizador, lo cual pone de manifiesto el importante papel que juega la temperatura a la hora de obtener los resultados deseados. Si se analizan estos resultados junto con los factores estructurales obtenidos en la caracterización, se observa que el catalizador de paladio consiguió una alta dispersión de la fase activa (Pd⁰ y MoO₃) en el soporte, con un tamaño de partícula de 1 a 4 nm. Además, la acidez de este catalizador, que fue principalmente de naturaleza débil, viene condicionada por la interacción entre el paladio y la especie de molibdeno, que controla la acidez de la muestra resultante. Estos factores parecen contribuir notablemente a la capacidad catalítica mostrada por el PdMo/SiO₂ en la reacción a 30 bar de hidrógeno y 275 °C.

Seguido muy de cerca se encuentran el resto de catalizadores (ver Figura 8.3) basados en PtMo y soportados sobre PPH y SBA-15. Estos catalizadores presentaron rendimientos superiores al 80% y altas selectividades tras seis horas de reacción, manteniendo su actividad catalítica estable.

Si se tienen en cuenta las propiedades estructurales del catalizador PtMo/PPH, se puede observar que el tamaño de partícula medio obtenido fue similar (1.8 - 4.6 nm) al estimado para el catalizador PdMo/SiO₂, aunque en este caso (PtMo/PPH) se observaron algunos aglomerados de la fase activa en el soporte, lo que, unido a que la acidez de naturaleza débil del soporte PPH aumentó tras incorporar las fases activas, podría explicar la diferencia de actividad observada con el catalizador PdMo/SiO₂. Al analizar los resultados catalíticos del PtMo/PPH en función de la presión, se observa que éste apenas vio influido su rendimiento cuando se modificó la presión de 15 a 30 bar de hidrógeno, de forma que, en un hipotético caso de producción a escala industrial utilizando este catalizador, sería conveniente

considerar llevar a cabo la reacción a 15 bar de hidrógeno y 275 °C, por la disminución en el riesgo de operación y el coste de producción que implica trabajar con presiones menores.

Respecto al catalizador PtMo/SBA, la adición de la fase activa al soporte supuso una disminución de la acidez respecto al soporte puro y, aunque el tamaño de partícula medio observado para este catalizador (12.8 nm) fue bastante mayor al obtenido por los catalizadores PdMo/SiO₂ y PtMo/PPH, parece que la menor acidez contrarresta el efecto que podría tener un mayor tamaño de partícula sobre la actividad catalítica, dando como resultado una conversión superior al 80% con selectividades cercanas al 100%.

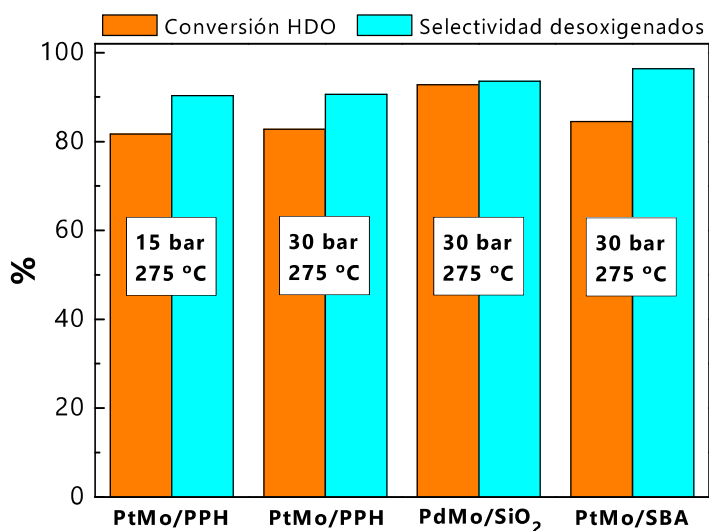


Figura 8.3. Conversión y selectividad de HDO de los catalizadores que han obtenido los mejores resultados en cada una de las condiciones de reacción estudiadas.

Tras el análisis de las capacidades catalíticas de las muestras estudiadas, podría concluirse que el catalizador PdMo/SiO₂ es el que presenta los mejores resultados, operando a 30 bar de presión de

hidrógeno y 275 °C, aunque también sería conveniente considerar a los catalizadores de PtMo soportados sobre PPH (a 15 bar y 275 °C) y SBA-15 (a 30 bar y 275 °C) para una hipotética producción a escala industrial, llevando a cabo un análisis de los costes derivados de la síntesis y de producción.

Capítulo 9

Conclusiones



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

A partir de los estudios de actividad catalítica y de caracterización de los catalizadores sintetizados, se pueden extraer las siguientes conclusiones finales:

- La adición de molibdeno a catalizadores basados en metales nobles mejoró notablemente la actividad de los mismos en la reacción de HDO de DBF independientemente del catalizador estudiado, resultando fundamental tanto en términos de conversión como de selectividad hacia los productos deseados.
- Los catalizadores monometálicos de Mo no tuvieron actividad de ningún tipo, mientras que los catalizadores monometálicos de metales nobles no fueron capaces, en ningún caso, de superar los resultados catalíticos obtenidos por los catalizadores bimetálicos.
- El metal noble empleado jugó un papel importante en la reacción estudiada. Así, las muestras basadas en Pd presentaron mayor capacidad de hidrogenación mientras que las muestras que contienen Pt fueron siempre más eficaces en las reacciones de hidrogenólisis.
- La incorporación de Mo o de sitios ácidos al soporte mejoró la capacidad de hidrogenólisis de los catalizadores bimetálicos.
- El soporte empleado jugó un papel muy importante en la actividad catalítica, siendo el soporte basado en PPH el que mostró los resultados más prometedores
- El comportamiento de los catalizadores soportados sobre sílice mostraron que la sílice comercial es más adecuada que el soporte SBA-15, lo que está directamente relacionado con la dispersión de la fase activa en los mismos.

Trabajos futuros.

- Estudiar la estabilidad de los mejores catalizadores empleando mayores tiempos de reacción.

- Estudiar la pérdida de actividad que puedan sufrir los catalizadores a lo largo de sucesivos ciclos de reacción, así como la posible pérdida de actividad tras la regeneración de éstos.
- Evaluar los mejores catalizadores con otras moléculas modelo presentes en el bio-aceite, así como con bio-aceite crudo.

Anexo 1

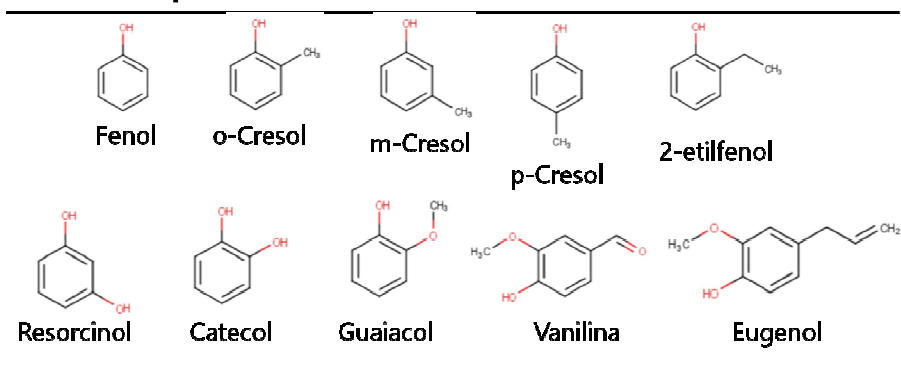
Moléculas modelo



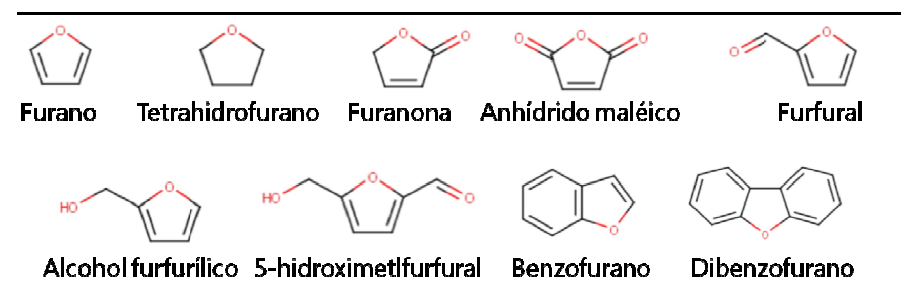
UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Principales moléculas modelo estudiadas en la valorización de biomasa lignocelulósica pirolizada.

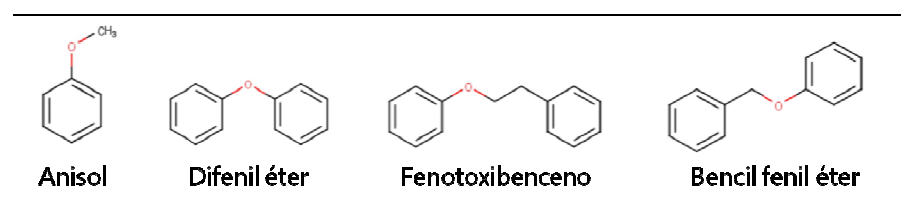
Compuestos fenólicos.



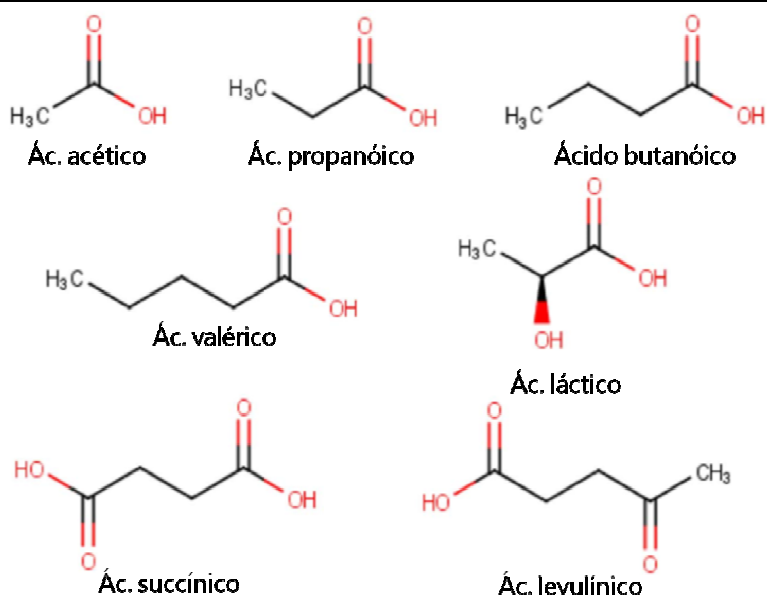
Compuestos furánicos.



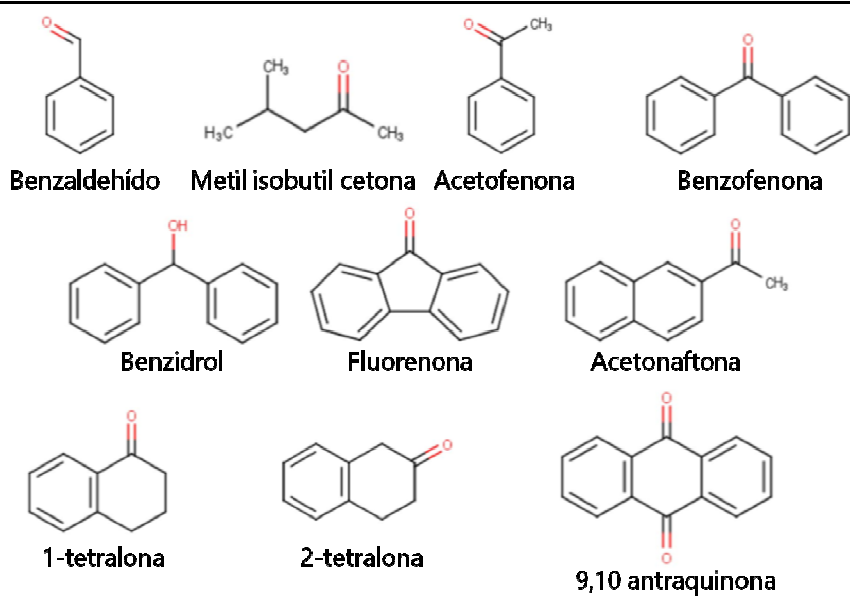
Compuestos de éter aromático.



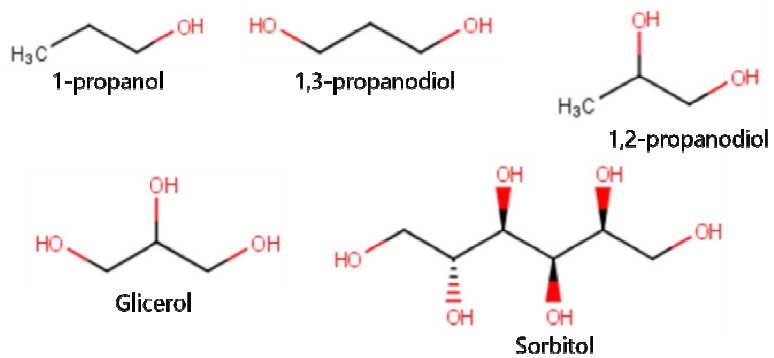
Compuestos con grupos ácido.



Compuestos con grupos carbonilo.



Compuestos con grupos alcohol.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Anexo 2

Índice de tablas y figuras



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Tablas	Página
1. Introducción	
Tabla 1.1. Consumo de energías renovables previsto para el año 2040	43
Tabla 1.2. Procesos de conversión termoquímica de la biomasa	47
Tabla 1.3. Propiedades de varios bio-aceites y un combustible diesel	49
Tabla 1.4. Catalizadores de sulfuros de metales de transición empleados en HDO de bio-aceite	56
Tabla 1.5. Catalizadores basados en metales nobles	59
Tabla 1.6. Catalizadores basados en metales no nobles	62
Tabla 1.7. Catalizadores bimetálicos	65
3. Material y métodos	
Tabla 3.1. Reactivos químicos utilizados en la síntesis de los soportes	89
Tabla 3.2. Reactivos químicos utilizados para la síntesis de los catalizadores	89
Tabla 3.3. Reactivos químicos utilizados en la reacción de HDO	90
Tabla 3.4. Reactivos químicos gaseosos	90
Tabla 3.5. Volumen mínimo de impregnación de cada soporte	97

Tabla 3.6. Nomenclatura y composición de los catalizadores soportados sobre SiO ₂ y PPH	98
Tabla 3.7. Resumen de catalizadores sintetizados basados en SBA-15	100

4. Incorporación de Mo a catalizadores de Pd y Pt soportados sobre SiO₂

Tabla 4.1. Influencia de la temperatura sobre la selectividad tras seis horas de reacción para el PdMo/SiO ₂ y el PtMo/SiO ₂ . Condiciones de reacción: P = 30 bar, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6s, H ₂ /DBF = 69.1	128
Tabla 4.2. Influencia de la presión en la selectividad tras seis horas de reacción para el PdMo/SiO ₂ y el PtMo/SiO ₂ . Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6s, H ₂ /DBF = 69.1	129
Tabla 4.3. Propiedades texturales y ácidas de las muestras preparadas	133
Tabla 4.4. Valores de energía de ligadura para Pd 3d _{5/2} , Pt 4f _{7/2} y Mo 3d _{5/2}	142

5. Catalizadores de Mo, Pt y Pd soportados sobre PPH

Tabla 5.1. Propiedades texturales de las muestras preparadas	160
Tabla 5.2. Posición de la banda ³¹ P y contribución de cada banda	165
Tabla 5.3. Propiedades ácidas de los catalizadores frescos y el soporte, determinadas mediante DTP-NH ₃	166

Tabla 5.4. Energía de ligadura de las señales Pd $3d_{5/2}$ y Pt $4f_{7/2}$	170
---	-----

6. Incorporación de Mo a catalizadores de Pd y Pt soportados sobre PPH

Tabla 6.1. Influencia de la presión en la selectividad tras seis horas de reacción para el PtMo/PPH y el PdMo/PPH. Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6s, H ₂ /DBF = 69.1	189
--	-----

Tabla 6.2. Propiedades texturales de las muestras preparadas.	193
---	-----

Tabla 6.3. Propiedades ácidas del soporte y los catalizadores frescos, determinadas mediante DTP-NH ₃	196
--	-----

Tabla 6.4. Energía de ligadura del Pd $3d_{5/2}$, Pt $4f_{7/2}$ y Mo $3d_{5/2}$	200
--	-----

Tabla 6.5. Posición de la banda ³¹ P y porcentaje de cada banda	203
--	-----

7. Incorporación de Mo a catalizadores de Pt soportados sobre SBA-15 y ZrSBA-15

Tabla 7.1. Valores de selectividad tras seis horas de reacción para los catalizadores soportados sobre SBA y ZrSBA. Condiciones de reacción: P = 30 bar, T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6s, H ₂ /DBF = 69.1	217
---	-----

Tabla 7.2. Resumen de las propiedades texturales de los soportes y los catalizadores sintetizados	220
---	-----

Tabla 7.3. Cantidad de amoníaco desorbido	223
---	-----

Tabla 7.4. Valores de energía de ligadura de los diferentes elementos presentes en los catalizadores	227
--	-----



Tabla 7.5. Relaciones atómicas de superficie.

227

Figuras	Página
1. Introducción	
Figura 1.1. Nivel de CO ₂ en la atmósfera desde 1958 hasta diciembre de 2018.	37
Figura 1.2. Generación de biomasa.	44
Figura 1.3. Estructura y ubicación de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica	45
Figura 1.4. Esquema de reacción del proceso de pirólisis rápida	48
Figura 1.5. Reactividad relativa de los compuestos oxigenados.	51
Figura 1.6. Clasificación de algunos soportes en función de la acidez.	67
3. Material y métodos	
Figura 3.1. Esquema mostrando las distintas etapas de la síntesis del fosfato de zirconio(IV) laminar pilareado.	91
Figura 3.2. Esquema del método Sol-Gel empleado en la preparación del soporte basado en fosfato de zirconio laminar pilareado (PPH).	92
Figura 3.3. Esquema para la preparación del soporte SBA-15.	94
Figura 3.4. Esquema para la preparación del soporte ZrSBA-15	96
Figura 3.5. Diagrama representativo del reactor empleado en la reacción de hidrodeseoxigenación de DBF.	101

- Figura 3.6. Deducción de la Ley de Bragg por diferencia de camino óptico. 103
- Figura 3.7. A) Representación de los dos niveles de energía nucleares de un núcleo con $I = 1/2$, en ausencia de campo magnético externo B_0 , y desdoblamiento en función de la magnitud del campo aplicado; B) orientación de los momentos magnéticos de un núcleo con $I = 1/2$ perteneciente a los estados $m_1 = +1/2$ (paralelo, μ_+) y $m_1 = -1/2$ (antiparalelo, μ_-), y su movimiento de precesión en presencia de un campo magnético externo B_0 . 111
- Figura 3.8. Representación de las regiones del espectro de Si correspondientes a los diferentes grados de polimerización identificados en silicatos. 113
- Figura 3.9. A) Proceso de emisión XPS y B) proceso de emisión Auger. 116

4. Incorporación de Mo a catalizadores de Pd y Pt soportados sobre SiO₂

- Figura 4.1. Evolución de la conversión (conversión total-triángulos y conversión HDO-círculos) con el tiempo de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de PdMo/SiO₂ (A); y PtMo/SiO₂ (B). Condiciones de reacción: P = 30 bar, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6 s, H₂/DBF=69.1. 125

Figura 4.2. Evolución de la conversión (conversión total-triángulos y conversión HDO-círculos) con el tiempo de reacción a diferentes presiones de reacción para los catalizadores de PdMo/SiO ₂ (A); y PtMo/SiO ₂ (B). Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6 s, H ₂ /DBF=69.1.	126
Figura 4.3. Conversión tras seis horas de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos. Condiciones de reacción: T = 275 °C, P = 15 bar, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6 s, H ₂ /DBF=69.1.	127
Figura 4.4. Difractogramas de A) muestras frescas monometálicas y B) muestras bimetalicas: 1) PtMo/SiO ₂ fresco, 2) PtMo/SiO ₂ después de reacción, 3) PdMo/SiO ₂ fresco, y 4) PdMo/SiO ₂ después de reacción.	132
Figura 4.5. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del soporte puro y de los catalizadores bimetalicos frescos.	133
Figura 4.6. Micrografías (A, B y C) y distribución de tamaño de partícula (D) correspondiente al catalizador fresco de PtMo/SiO ₂ .	135
Figura 4.7. Micrografías (A, B y C) y distribución de tamaño de partícula (D) correspondiente al catalizador fresco de PdMo/SiO ₂ .	136
Figura 4.8. Resultados del mapeo EDX de los catalizadores PtMo/SiO ₂ y PdMo/SiO ₂ .	137
Figura 4.9. Señales de desorción termo-programada de NH ₃ de los catalizadores frescos.	138
Figura 4.10. Perfiles de reducción termo-programada de H ₂ de los	139

catalizadores frescos.

Figura 4.11. Espectros XPS en la región del Mo 3*d* para: A) PtMo/SiO₂ y PdMo/SiO₂ y B) Mo/SiO₂. 143

Figura 4.12. Espectros Pd 3*d* y Pt 4*f* de los catalizadores bimetalícos frescos y usados. 144

5. Catalizadores de Mo, Pt y Pd soportados sobre PPH

Figura 5.1. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para los catalizadores Pt/PPH y Pd/PPH. Condiciones de reacción: P = 15 bar, T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6 s, H₂/DBF=69.1. 154

Figura 5.2. Selectividad de los productos tras seis horas de reacción para las muestras A) Pt/PPH y B) Pd/PPH. Condiciones de reacción: P = 15 bar, T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6 s, H₂/DBF=69.1. 156

Figura 5.3. Difractograma de rayos X, A) del soporte (PPH) a bajo ángulo y B) del PPH y las muestras frescas (Pt/PPH y Pd/PPH) a alto ángulo. 157

Figura 5.4. A) Representación esquemática de la porosidad adicional creada debido a la interacción de nanopartículas de mayor tamaño con el soporte y B) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del PPH y los correspondientes catalizadores. 159

Figura 5.5. Micrografías obtenidas mediante TEM, distribución de tamaño de partícula y mapeo EDX correspondiente a la muestra Pt/PPH. 161

Figura 5.6. Micrografías obtenidas mediante TEM, distribución de tamaño de partícula y mapeo EDX correspondiente a la muestra Pd/PPH.	162
Figura 5.7. Espectros A) ^{29}Si , B) ^{31}P de RMN en estado sólido correspondientes al soporte y los metales nobles soportados y C) descomposición de la señal ^{31}P de RMN en estado sólido correspondiente al material PPH.	164
Figura 5.8. Curvas de DTP-NH ₃ del soporte y los catalizadores.	166
Figura 5.9. Curvas de RTP-H ₂ de los metales nobles soportados en PPH.	169
Figura 5.10. Espectros XPS de las señales Zr 3d, P 2p, O 1s y Si 2p correspondientes a las muestras Pd/PPH y Pt/PPH.	171
Figura 5.11. Espectro XPS de la señal Pt 4f correspondiente a la muestra Pt/PPH.	172
Figura 5.12. DRX de la muestra Pt/PPH antes y después de reacción (A) y micrografía de TEM correspondiente al Pt/PPH después de reacción (B).	174

6. Incorporación de Mo a catalizadores de Pd y Pt soportados sobre PPH

Figura 6.1. Evolución de la conversión (conversión total-triángulos y conversión HDO-círculos) con el tiempo de reacción a diferentes presiones para los catalizadores A) PtMo/PPH y B) PdMo/PPH. (Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6 s, H ₂ /DBF = 69.1.	183
--	-----

Figura 6.2. Conversión de HDO tras seis horas de reacción de los dos catalizadores a 15 y 30 bar. Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6 s, H ₂ /DBF = 69.1.	184
Figura 6.3. Valores de selectividad de los productos de reacción para el catalizador PtMo/PPH a 15 bar y 30 bar en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6 s, H ₂ /DBF = 69.1.	186
Figura 6.4. Valores de selectividad de los productos de reacción para el catalizador PdMo/PPH a 15 bar y 30 bar en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g _{cat} h, H ₂ tiempo de contacto = 6 s, H ₂ /DBF = 69.1.	187
Esquema 6.1. Posible mecanismo para la reacción de HDO de dibenzofurano.	190
Figura 6.5. Difractogramas de: A) PtMo/PPH fresco, B) PtMo/PPH tras reacción, C) PdMo/PPH fresco y D) PdMo/PPH tras reacción.	191
Figura 6.6. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196 °C del soporte puro (PPH) y los catalizadores frescos.	193
Figura 6.7. Micrografías y distribución de tamaño de partículas correspondientes al catalizador fresco PtMo/PPH.	195
Figura 6.8. Micrografías y distribución de tamaño de partículas correspondientes al catalizador fresco PdMo/PPH.	195
Figura 6.9. Resultados del mapeo EDX de los catalizadores	196

PdMo/PPH y PtMo/PPH.

Figura 6.10. Señales de DTP-NH₃ obtenidas para el soporte PPH y los catalizadores bimetálicos. 197

Figura 6.11. Espectro XPS del Mo 3*d*. 198

Figura 6.12. Espectro XPS de A) Pt 4*f* y B) Pd 3*d*. 199

Figura 6.13. Espectros ²⁹Si de RMN en estado sólido: A) PPH y catalizadores basados en Pt y Mo; B) PPH y catalizadores basados en Pd y Mo. 202

Figura 6.14. Espectros ³¹P de RMN en estado sólido: A) PPH y catalizadores basados en Pt y Mo; B) PPH y catalizadores basados en Pd y Mo. 202

7. Incorporación de Mo a catalizadores de Pt soportados

sobre SBA-15 y ZrSBA-15

Figura 7.1. Conversión de DBF sobre catalizadores bifuncionales. 213
 Condiciones de reacción: P = 30 bar, T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6 s, H₂/DBF = 69.1.

Figura 7.2. Distribución de los productos tras seis horas de reacción para los catalizadores Pt/SBA, Pt/ZrSBA, PtMo/SBA y PtMo/ZrSBA. Condiciones de reacción: P = 30 bar, T = 275 °C, LHSV = 3.6 1/h, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ tiempo de contacto = 6 s, H₂/DBF = 69.1. 216

Figura 7.3. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo. (A) soportes y catalizadores basados en SBA; (B) soportes y catalizadores basados en ZrSBA.	218
Figura 7.4. Difractogramas de rayos X a alto ángulo. (A) soportes y catalizadores basados en SBA; (B) soportes y catalizadores basados en ZrSBA.	219
Figura 7.5. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (A) y distribución de tamaño de poro (B) de las muestras basadas en SBA.	221
Figura 7.6. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (A) y distribución de tamaño de poro (B) de las muestras basadas en ZrSBA.	222
Figura 7.7. Curvas de DTP-NH ₃ obtenidas para las muestras basadas en (A) SBA y (B) ZrSBA.	224
Figura 7.8. Espectros de Mo 3d y Pt 4f de los catalizadores estudiados.	226
Figura 7.9. Espectros ²⁹ Si de RMN en estado sólido: A) muestras basadas en SBA; B) muestras basadas en ZrSBA.	229
Figura 7.10. Perfiles de reducción termo-programada de hidrógeno de los catalizadores frescos.	230

8. Comparación de los catalizadores estudiados

Figura 8.1. Conversión de HDO y selectividad hacia productos desoxigenados tras seis horas de reacción. Condiciones de reacción: P = 15 bar de H ₂ y T = 275 °C.	243
Figura 8.2. Conversión de HDO y selectividad hacia productos desoxigenados tras seis horas de reacción. Condiciones de reacción: P = 30 bar de H ₂ y T = 275 °C.	245
Figura 8.3. Conversión y selectividad de HDO de los catalizadores que han obtenido los mejores resultados en cada una de las condiciones de reacción estudiadas.	247



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Anexo 3

Índice de acrónimos



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

B: benceno.

BCH: biciclohexano.

BCHol: biciclohexanol.

BCH-3-en-2-ol: isómeros de biciclohexil-3-en-2-ol.

BET: Brunauer - Emmett - Teller.

BHF: combustible bio-hidrotratado.

BJH: Barrett, Johner y Halenda.

CARF: Aerogel de carbono.

CFC: Clorofluorocarbonos.

CH: Ciclohexano.

CHB: Ciclohexilbenceno.

CHCHE: Ciclohexilciclohexeno.

CHCHO: 2-ciclohexilciclohexanona.

CMNUCC: Convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático.

COV's: Compuestos orgánicos volátiles.

C-PE-CH: Ciclopentilciclohexano.

C-PE-ME-CH: Ciclopentilmentilciclohexano.

CTMA-Br: Hexadeciltrimetilamonio.

CTMA-ZrP: Fosfato de zirconio expandido.

DBF: Dibenzofurano.

DDO: Desoxigenación.

DHDBF: Dodecahidrodibenzofurano.

DMO: Soportes derivados de óxidos metálicos.

DRX: Difracción de rayos X.

DTP-NH₃: Desorción termo-programada de amoníaco.

EDX: Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

FIC: Medidores de flujo.

FID: Detector de ionización de llama.

GC: Análisis por cromatografía de gases.

GHSV: Velocidad espacial de gas por hora.

H: Hexano.

HC: Hidrocarburos no quemados.

HDA: Hidrodesaromatización.

HDC: Hidrodescloración.

HDN: Hidrodesnitrificación.

HDO: Hidrodesoxigenación.

HDS: Hidrodesulfuración.

HHDBF: Hexahidrodibenzofurano.

HYD: Hidrogenación.

LDH: Soportes laminares de hidróxidos dobles.

LHSV: Velocidad espacial de líquido por hora.

LIC: Medidor de nivel.

MWCNT: Nanotubos de carbono con multiparedes.

PIC: Medidor de presión.

PPH: Heteroestructura laminar de fosfato de zirconio.

PSA: Presión de saturación del agua.

RAE: Real academia de la lengua española.

RMN: Resonancia magnética nuclear en estado sólido.

RTP-H₂: Reducción termo-programada en flujo de hidrógeno.

STEM: Microscopía electrónica de transmisión de barrido.

TEM: Microscopía electrónica de transmisión.

TEOS: Tetraetilortosilicato.

THDBF: Tetrahidrodibenzofurano.

TIC: Medidores de temperatura.

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

2-CHP: 2-ciclohexilfenol.

2-PCHE: 2-fenilciclohexeno.

2-PCHO: 2-fenilciclohexanona.

2-PCHol: 2-fenilciclohexanol.

Anexo 4

Publicaciones



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A, General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

Research paper

Incorporation of molybdenum into Pd and Pt catalysts supported on commercial silica for hydrodeoxygenation reaction of dibenzofuran



D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina*, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
HDO
Dibenzofuran (DBF)
Noble metals
Molybdenum
SiO₂
Pt
Pd

ABSTRACT

Molybdenum was incorporated into catalysts based on noble metals (Pt or Pd) and supported on silica in order to evaluate how its presence can modify the catalytic response of monometallic catalysts for hydrodeoxygenation (HDO). To this end, the catalysts were evaluated in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of dibenzofuran (DBF) and characterized by different experimental techniques to understand its structure, texture and acidic properties. Catalytic results showed that the active phase had much influence on the activity and selectivity to different reaction products, although, in all cases, bicyclohexane (BCH) was the main reaction product observed. Molybdenum played a very important role in the case of bimetallic catalysts, mainly in the case of palladium. Molybdenum species improved the selectivity to O-free products related to its capacity to break the C–O bond. However, molybdenum activity was nil in the absence of noble metal. Moreover, regardless of the noble metal employed, the reducibility, acidity and dispersion of the molybdenum species changed and this is possibly associated to a synergism effect between noble metal and Mo.

1. Introduction

The use of bioenergy as a renewable alternative to fossil fuels is nowadays attracting more and more attention. The reasons for this are obvious: our world is running out of oil reserves, the raw oil quality is decreasing, and energy security is a hot topic on our political agenda just like global climate change [1]. Biofuels seem to be a potential energy complement for fossil fuels since it is a renewable resource that could contribute to sustainable development and global environmental preservation. It has positive environmental properties such as reduced greenhouse gas emissions and it appears to have significant economic potential [2]. Bio-oil obtained from fast pyrolysis of biomass contains a complex mixture of oxygenated compounds with more than 300 different compounds having been identified [3]; it has an approximate composition of total-water (20–30% by weight), lignin fragments (15–30 wt%), aldehydes (10–20 wt%), carboxylic acid (10–15 wt%), carbohydrates (5–10 wt%), phenols (2–5 wt%), furfural (1–4 wt%), alcohols (2–5 wt%), and ketones (1–5 wt%). The oxygen content in bio-oils obtained from fast pyrolysis varies in the range of 35–60 wt% on a wet basis which confers undesirable properties [3,4]. Therefore, if pyrolysis-oil wants to be a competitive substitute for petroleum fuels, an upgrade is required [5]. The hydrodeoxygenation (HDO) process is

suitable for this, where oxygen is removed in the presence of hydrogen and a suitable catalyst [6].

Noble metal supported catalysts have shown good results in HDO reactions [7], being active even at low temperatures. This gives the catalytic system a series of advantages such as the possibility of avoiding thermal reactions that lead to gum and operational instability; this thus prevents coke formation and deactivation. One important requirement in HDO is the necessity of bi-functional catalysts, that is, with active centers able to activate hydrogen as well as acidic sites to interact with O-containing molecules [8]. In this sense, research attention has been directed towards catalysts based on noble metals in response to deactivation and degradation of catalysts based on transition metal sulfides for HDO processes. Supported noble metals are attractive due to their capability to activate H₂ while they do not require a continuous sulfur feed and are less susceptible to deactivation by water; therefore, longer lifetimes of the catalysts are expected [7]. Recent studies showed good activity for Ru-, Pd- and Pt-supported catalysts compared to traditional catalysts for hydrotreating bio-oil [9], and particularly, in the HDO of dibenzofuran (DBF) [10]. Pd and Pt supported on mesoporous ZSM-5 zeolites have also been studied in the hydrogenation of phenol [11,12], where all of them showed interesting results in terms of HDO activity. On the other hand, there are many

* Corresponding author.
E-mail address: ainfantes@uma.es (A. Infantes-Molina).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.034>

Received 26 May 2017; Received in revised form 15 August 2017; Accepted 21 August 2017

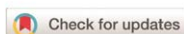
Available online 25 August 2017

0926-860X/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Cite this: DOI: 10.1039/c7dt03717a

Lamellar zirconium phosphates to host metals for catalytic purposes

Daniel Ballesteros-Plata, Antonia Infantes-Molina,* Elena Rodríguez-Aguado, Pilar Braos-García and Enrique Rodríguez-Castellón *

In the present study a porous lamellar zirconium phosphate heterostructure (PPH) formed from zirconium(IV) phosphate expanded with silica galleries (P/Zr molar ratio equal to 2 and (Si + Zr)/P equal to 3) was prepared to host noble metals. Textural and structural characterization of PPH-noble metal materials was carried out in order to elucidate the location and dispersion of the metallic particles and the properties of the resulting material to be used in catalytic processes. In the present paper, their activity in the catalytic hydrodeoxygenation (HDO) reaction of dibenzofuran (DBF) was evaluated. X-ray diffraction (XRD), solid state nuclear magnetic resonance (NMR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) evidenced that the structure of the pillared zirconium phosphate material was not modified by the incorporation of Pt and Pd. Moreover, transmission electron microscopy (TEM) showed a different dispersion of the noble metal. The acidity of the resulting PPH-noble metal materials also changed, although in all cases the acidity was of weak nature, and the incorporation of noble metals affected Brønsted acid sites as observed from ^{31}P NMR spectra. In general, the textural, structural and acidic properties of the resulting materials suggest that PPH can be considered a good candidate to be used as a catalytic support. Thus, the catalytic results of the PPH-noble metal samples indicated that the Pd sample showed a stable behavior probably ascribed to a high dispersion of the active phase. However, the Pt sample suffered from fast deactivation. The selectivity to the reaction products was strongly dependent on the noble metal employed.

Received 3rd October 2017,
Accepted 13th November 2017
DOI: 10.1039/c7dt03717a
rsc.li/dalton

1. Introduction

Materials with a lamellar structure are two-dimensional solids having atoms firmly bonded to one another in two directions of space forming sheets (planes) and weakly bonded in the direction perpendicular to these sheets. The region of weak interaction between the sheets is usually referred to as the interlamellar region or gallery.¹ When the lamellas are electrically neutral, the interlamellar region remains empty and the adjacent lamellas are in contact by van der Waals interactions. There are many layered solids with an electrical charge due to isomorphous substitutions of different charge ions in the network. These include different types of clays, lamellar double hydroxides and metal oxide phosphates with the oxidation state (IV). To achieve electronic structure neutrality, oppositely charged ions (known as compensating ions), normally solvated by water or other polar molecules, occupy the interlamellar region. The laminar solids have high surface areas, between 100 and 1000 m² g⁻¹.

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain. E-mail: ainfant@uma.es, castellon@uma.es

More than 40 years ago, the possibility of modifying these layered solids by placing metallic oxides between the sheets was discovered,² so these new possibilities were explored to modify and control the structural, textural, and reactivity properties and composition of these materials.²⁻⁴ All these gave rise to greater control of the catalytic reactivity,^{5,6} which makes layered materials very interesting from the point of view of catalytic applications.

With the rise in oil prices in the 1970s and 1980s, clay materials began to attract more attention as catalysts that could overcome the limitations of zeolites. These have a relatively small pore size and therefore it was necessary to synthesize materials with a larger pore size.⁷ Amines have been used as swelling agents, however they were not resistant to temperatures above 250 °C.⁸ For this reason, a large variety of polynuclear cations such as Fe, Al, Zr, Ga, Ti, Cr and Mn have been used to prepare pillared materials.^{1,9,10} Also, mixed pillared materials (Al/Ga, Al/Zr, Al/Ni, Si/Ti, etc.) have been used.¹¹⁻¹³

In many cases, the interlamellar surface is accessible only to water and other small polar molecules that are able to solvate the compensating ions. The removal of solvation molecules by degassing at elevated temperatures results in a collapse of the interlamellar region, especially if the intercalated





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Article

Zirconium Phosphate Heterostructures as Catalyst Support in Hydrodeoxygenation Reactions

Daniel Ballesteros-Plata, Antonia Infantes-Molina *, Elena Rodríguez-Aguado, Pilar Braos-García, José Jiménez-Jiménez and Enrique Rodríguez-Castellón *

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain; daniel.ballesteros@uma.es (D.B.-P.); aguadoelena5@gmail.com (E.R.-A.); mdbraos@uma.es (P.B.-G.); jjimenez@uma.es (J.J.-J.)

* Correspondence: ainfant@uma.es (A.I.-M.); castellon@uma.es (E.R.-C.);

Tel.: +34-952-131-877 (A.I.-M.); +34-952-131-873 (E.R.-C.)

Academic Editor: Monica Pica

Received: 30 April 2017; Accepted: 27 May 2017; Published: 2 June 2017

Abstract: A porous phosphate heterostructure (PPHs) formed by a layered zirconium(IV) phosphate expanded with silica galleries was prepared presenting a P/Zr molar ratio equal to 2 and a (Si + Zr)/P ratio equal to 3. This pillared zirconium phosphate heterostructure was used as a catalyst support for bi-functional catalysts based on noble metals (Pt or Pd) and molybdenum oxide containing a total metallic loading of 2 wt % and Pt(Pd)/Mo molar ratio equal to 1. The catalysts prepared were characterized by different experimental techniques and evaluated in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of dibenzofuran (DBF) as a model compound present in biomass derived bio-oil, at different reaction pressures. The catalyst characterization evidenced that a high dispersion of the active phase can be achieved by using these materials, as observed from transmission electron microscopy (TEM) characterization, where the presence of small particles in the nanometric scale is noticeable. Moreover, the textural and acidic properties of the phosphate heterostructure are barely affected by the incorporation of metals into its structure. Characterization results evidenced that the presented material is a good candidate to be used as a material support. In both cases, high conversions and high selectivities to deoxygenated compounds were achieved and the active phase played an important role. Thus, Pt/Mo presented a better hydrogenolysis capability, being more selective to O-free products; whereas, Pd/Mo showed a greater hydrogenation ability being more affected by changes in pressure conditions.

Keywords: hydrodeoxygenation (HDO); dibenzofuran; noble metals; molybdenum; pillared zirconium phosphate heterostructures

1. Introduction

Biomass is considered as a better and inexpensive alternative for decreasing the environmental impact produced by the burning of fossil fuels [1]. The pyrolysis of lignocellulosic biomass [2,3] made of cellulose, hemicellulose, and lignin leads to a dark brown highly viscous and dense liquid named bio-oil. This bio-oil contains molecules with a very different chemical nature [4] and presents a high oxygen content (>40%) [5]. These O-containing molecules confer deleterious properties such as high viscosity, poor heating value, immiscibility with hydrocarbon fuels, thermal instability, high corrosiveness and undesirable coke formation [6,7].

To increase bio-oil quality, some method refinements have been developed in recent years, of which the most attractive in terms of quality and price [8] is hydrodeoxygenation (HDO) under high pressure and moderate temperature (250–600 °C) conditions, in the presence of bi-functional catalysts [2], i.e., metal and acidic functions. In this form, oxygen present in the bio-oil is removed,



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Study of bifunctionality of Pt/SBA-15 catalysts for HDO of Dibenzofuran reaction: addition of Mo or use of an acidic support

Daniel Ballesteros-Plata, Antonia Infantes-Molina* and Enrique Rodríguez-Castellón**

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain.

Corresponding author: *ainfantes@uma.es, **castellon@uma.es

Abstract

Mesoporous silica supports based on SBA-15 and ZrSBA-15 (Si/Zr = 10) were prepared and used as supports of platinum and molybdenum based catalysts to be tested in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of dibenzofuran (DBF) as a model compound present in biomass derived bio-oil, at 3 MPa and 275 °C. It is evaluated the bifunctionality of Pt based catalysts by adding Mo to the catalyst formulation or by increasing the acidity of the material support employed. The catalysts showed significant differences in HDO activity as well as selectivity towards O-free products. The incorporation of Mo positively affected the DBF conversion and selectivity, obtaining better results than monometallic catalysts. In contrast, the presence of Zr in the support sharply decreased the conversion of the monometallic Pt sample and also of the bimetallic PtMo one, although in a lesser extent. Considering characterization results, the activity was explained in terms of acidity, reducibility, surface metal exposure and interaction between the phases present. PtMo/SBA-15 sample presented better catalytic results due to an intermediate acidity, better reducibility and greater Pt+Mo surface exposure on the catalyst surface. Moreover, the interaction of Pt-Mo seems to play an important role.

Keywords: hydrodeoxygenation; dibenzofuran; platinum; molybdenum; zirconium; SBA-15.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

