



**Universidad
Zaragoza**

Proyecto Fin de Carrera

Preparación, caracterización y ensayo de
catalizadores bimetálicos de NiFe para la
hidrodesoxigenación (HDO) de compuestos
fenólicos derivados de la lignina

Autor

Daniel Mandado Hernández

Director

Daniel E. Resasco

Ponente

Antonio Monzón

Colegio de ingeniería química, biológica y de los materiales
Facultad de Ingeniería (Universidad de Oklahoma)

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza)

Curso 2013/2014
Junio de 2014

AGRADECIMIENTOS

Es difícil encontrar las palabras necesarias para mostrar mi gratitud a todos aquellos que me han ayudado, no sólo a realizar este proyecto, sino lo que significa.

Para empezar, quería agradecer a la Universidad de Zaragoza la oportunidad de desarrollar este trabajo en EEUU gracias a las becas que ofrecen a los estudiantes. En especial a José Luis Sánchez y Antonio Monzón, porque su dedicación y apoyo fue más allá de sus responsabilidades como coordinador de intercambio y ponente.

A la Universidad de Oklahoma y sobre todo al profesor Daniel Resasco. Gracias por darme la oportunidad de realizar este proyecto en vuestra institución. Durante la realización de este trabajo viví unos meses que considero muy especiales, tanto por el trabajo realizado, como por las experiencias personales.

A mis amigos y compañeros, que han estado siempre ahí cuando he necesitado ayuda, una mano, o simplemente alguien con quien hablar.

A la asociación IAESTE y a todas las personas que la componen. Me siento muy orgulloso de todo lo que hemos conseguido. Sobre todo a Pablo Soriano y a Mario Herrer, que siempre encuentran tiempo cuando se necesita. Estoy seguro de que las nuevas generaciones conseguirán aumentar el prestigio y la actividad de esta asociación. No me imagino mi carrera profesional sin haber tenido esta experiencia IAESTE.

A mi familia, siempre me habéis animado y apoyado y me habéis dado vuestro apoyo incondicional cuando lo necesitaba. Sobre todo a mis padres, que son un ejemplo continuo de dedicación, esfuerzo y trabajo. No sé qué sería de mí sin vosotros.

Resumen

Preparación, caracterización y ensayo de catalizadores bimetálicos de NiFe para la hidrodesoxigenación (HDO) de compuestos fenólicos derivados de la lignina.

La actual situación política y económica obliga a la sociedad a buscar alternativas diferentes para sustituir los combustibles fósiles, una de estas posibles fuentes de energía es la biomasa. La utilización de los residuos celulósicos (lignina) es una de las áreas más críticas a estudiar debido a que el aprovechamiento de ella no tiene impacto sobre el precio del alimento básico.

De estos residuos, los compuestos fenólicos constituyen una parte considerable de los líquidos de pirólisis obtenidos en la primera etapa de conversión de biomasa lignocelulósica. En la etapa del reformado catalítico de los líquidos de pirólisis es importante, no sólo minimizar el contenido en oxígeno, sino también, maximizar la retención de carbón. Entre las opciones disponibles, la hidrodesoxigenación catalítica (HDO) se encuentra entre las más destacadas. Pese a su alta actividad, los catalizadores basados en metales nobles (ej Pt, Pd) no resultan atractivos debido a su elevado precio, así pues, el objetivo de este proyecto es el estudio de diferentes catalizadores bimetálicos basados en metales de transición, ej. Ni-Fe. Estos catalizadores tienen centros activos tanto de carácter metálico como de carácter ácido. En particular en este PFC se estudiará el reformado de cresoles. Estos compuestos son adecuados para el estudio de la interacción del grupo hidroxilo con la superficie del catalizador, la cual determina su actividad, y especialmente su selectividad.

Como ya se ha demostrado en el Centro de Investigación de la Biomasa de la Universidad de Oklahoma, donde se ha llevado a cabo este PFC, en los catalizadores bimetálicos de Ni-Fe, la estructura superficial del mismo determina la selectividad al producto deseado, no sólo por su composición, sino también debido al mecanismo de reacción que se desarrolla sobre el catalizador. En la secuencia de etapas que determina el mecanismo, se ha encontrado que la hidrogenación del enlace C=O es la etapa clave para optimizar la selectividad.

Con estas premisas, el proyecto consistirá de 3 partes bien diferenciadas:

- i) Preparación: partiendo de los nitratos hidratados de Ni y Fe como precursores y de un soporte de sílica (HiSil) se llevará a cabo un procedimiento de co-impregnación e impregnación secuencial. Se desarrollarán un mínimo de cinco catalizadores de diferentes relaciones Ni/Fe.
- ii) Caracterización: Se van a usar distintas técnicas de caracterización para el estudio de los catalizadores y de su superficie: TPR y HRTEM.
- iii) Ensayos catalíticos: Se va a estudiar la hidrogenación catalítica en fase gas de cresoles en un reactor tubular de flujo continuo conectado "on-line" a un cromatógrafo de gases, para determinar la composición de los gases de salida.

Con todos los datos de caracterización y de actividad catalítica, se pretende relacionar la composición y estructura superficial de los distintos catalizadores, con su actividad, selectividad y estabilidad.

Índice

Resumen	IV
Índice	V
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	VIII
1. Introducción teórica	1
1.1. Dependencia de la energía fósil	1
1.2. Biomasa	3
1.3. Reformado de los biocombustibles.....	4
1.4. Compuestos fenólicos. ¿Por qué m-cresol?	6
1.5. Mecanismos de reacción y catalizadores	7
1.6. Objetivos	9
2. Sistema experimental	10
2.1. Descripción de la planta	10
2.2. Sólidos	12
2.3. Caracterización de los catalizadores	13
2.3.1 Reducción de temperatura programada.....	13
2.3.2 Microscopía de transmisión electrónica, TEM	13
2.4. Método experimental	14
2.5. Análisis de los resultados	15
3. Resultados y discusión	16
3.1. Caracterización de los catalizadores	16
3.1.1. Reducción de temperatura programada, TPR.....	16
3.1.2. Microscopía de transmisión electrónica, TEM	18
3.1.3. Resumen de la caracterización.....	19
3.2. Comportamiento de los catalizadores	20
3.2.1. Actividad.....	20
3.2.2. TOF y níquel expuesto	21
3.2.3. Efecto de la carga del catalizador.....	22
3.3. Estudio de la distribución de producto	24
3.4. Alcohol como alimentación.....	28

3.5. Estudio de la desactivación del catalizador.....	31
4. Conclusiones	35
5. Bibliografía	36
Anexos	39
Anexo A. Calibración TPR.	40
Anexo B. Calibración cromatógrafo.	41
Anexo C. Calibración TPO.....	42

Índice de figuras

Figura 1. Tendencias de las reservas mundiales de petróleo y el precio desde 1980 al 2006. ² ...	1
Figura 2. Desglose de los diferentes tipos de producción energética en los EEUU en 2004. ⁴	3
Figura 3. Cascada catalítica conectada a una pirólisis en multietapa. ¹¹	4
Figura 4. Principales compuestos derivados de la lignina.....	6
Figura 5. Ruta de reacción del tautómero. ²³	8
Figura 6. Esquema de la instalación usada para llevar a cabo las reacciones.....	10
Figura 7. Reducción de temperatura programada (TPR) de los catalizadores monometálicos y bimetalicos	17
Figura 8. Estructura superficial en el catalizador bimetalico Fe@Ni	18
Figura 9. Imágenes de TEM. a) Catalizador monometálico Ni. b) Catalizador bimetalico FeNi. c) Catalizador bimetalico Fe@Ni. d) Catalizador bimetalico Ni@Fe.....	18
Figura 10. Efecto de la carga del catalizador en la conversión de m-cresol a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm. Evaluados bajo las mismas condiciones de conversión de m-cresol.....	22
Figura 11. Selectividad a tolueno en función de la conversión de m-cresol a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm. W/F=0,89h.	24
Figura 12. Selectividad a 3-metilciclohexanona (ONE) en función de la conversión de m-cresol a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm. W/F=0,89h.....	25
Figura 13. Distribución de producto de la conversión de m-cresol a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm. W/F=0,89h.....	26
Figura 14. Efecto de la carga de catalizador en la conversión de 3-metilciclohexanol a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm.	28
Figura 15. Conversión de m-cresol en función del tiempo sobre los catalizadores bimetalicos a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm.....	31
Figura 16. Selección de los puntos temporales para la desactivación del catalizador FeNi para la conversión del m-cresol a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm.	32
Figura 17. Oxidación de temperatura programada (TPO) de los diferentes puntos temporales.	33
Figura 18. Relación entre la conversión de m-cresol y el porcentaje de coque a lo largo del tiempo.	33
Figura 19. Regresión del porcentaje de carbón frente a la conversión de m-cresol	34
Figura 20. Imágenes TEM de las partículas del catalizador FeNi después de la reacción. Análisis del tamaño de partícula.	34

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas de los catalizadores.....	19
Tabla 2. Parámetros de actividad de los catalizadores a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm. Evaluados bajo las mismas condiciones de conversión de m-cresol.....	20
Tabla 3. TOF y níquel expuesto de los catalizadores a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm. Evaluados bajo las mismas condiciones de conversión de m-cresol.....	22
Tabla 4. Relación entre la deshidratación y la hidrogenación en los catalizadores bimetalicos a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm.....	27
Tabla 5. Distribución del producto con las diferentes alimentaciones a 300°C. H ₂ /alimentación=60. Presión = 1 atm.	29

1. Introducción teórica

1.1. Dependencia de la energía fósil

Toda forma de vida superior se alimenta de forma directa o indirecta de la energía solar que recibe el planeta. Hace ya muchos millones de años que los primeros organismos que habitaron la Tierra desarrollaron la capacidad de convertir la luz del Sol en energía a través de la fotosíntesis, utilizando nuestra estrella como principal fuente energética. La naturaleza ha ido evolucionando todas estas primeras formas de vida en organismos cada vez más complejos, autótrofos y heterótrofos. El ser humano no es diferente, más bien al contrario, no se ha limitado a suplir sus necesidades energéticas primarias, sino que desde sus inicios ha utilizado biomasa para paliar necesidades energéticas más amplias, desde quemar madera para alimentar un fuego, hasta el desarrollo industrial con las primeras máquinas de vapor.

La espiral de consumo energético se incrementó con el uso del carbón y del petróleo. Esta última fuente de energía líquida, más barata y manejable, sentó las bases para el desarrollo industrial, y la mejora de la calidad de vida. Estos recursos fósiles forman parte de nuestro día a día, permitiendo conservar los estándares de alto consumo energético con los que contamos en la actualidad. Según la Agencia Internacional de la Energía (AIE), un 82% de la energía primaria consumida proviene de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas)¹. Al ser una fuente no renovable, la cantidad de recursos fósiles disminuye cada año, lo que sumado al incremento de demanda por parte de los países en desarrollo está creando una crisis energética global como consecuencia de la alta dependencia de estos combustibles.

Tanto el carbón como el petróleo proceden de la transformación de restos orgánicos en el interior de la Tierra. Cuando grandes cantidades de zooplancton, algas o madera fueron enterradas bajo grandes cantidades de sedimentos, empezó una transformación química que puede durar millones de años. Como resultado de estos procesos el ser humano tiene a su disposición estos compuestos, pero debido a su naturaleza, se trata de un recurso no renovable que se agota rápidamente.

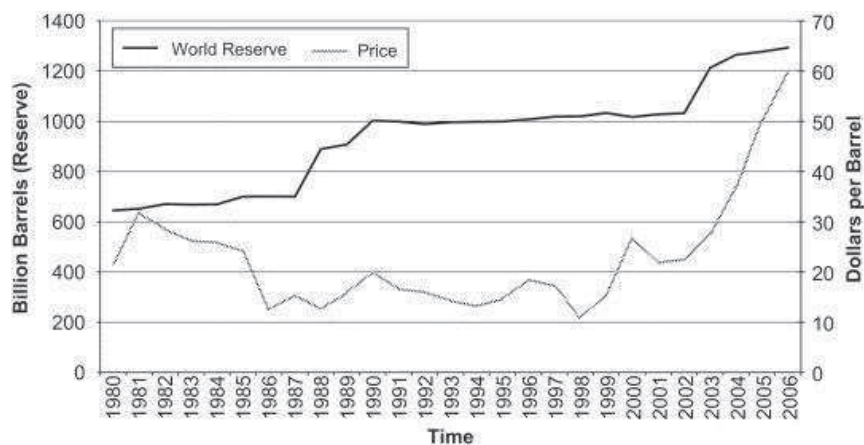


Figura 1. Tendencias de las reservas mundiales de petróleo y el precio desde 1980 al 2006.²

Debido al esperado agotamiento de estos combustibles fósiles en los siguientes 40 o 50 años² y el rápido incremento del precio de éstos (Figura 1), la búsqueda de nuevas fuentes de energía es uno de los retos científicos de la actualidad. Por estos motivos, el uso y producción de biocombustibles está siendo objeto de una extensa investigación, gracias en parte a su carácter renovable y menor poder contaminante. La producción de biocombustibles y biodiesel es una realidad en numerosos países y empresas químicas como Shell, Petrogas, BP, DuPont, Dow y Conoco-Philips³. En la actualidad, el combustible para transporte utilizado en Europa es una mezcla de hidrocarburo convencional y biocombustible como resultado de las directrices impuestas por la Comisión Europea.

1.2. Biomasa

Se considera biomasa todos los materiales derivados de cualquier forma de vida, desde madera a desechos animales. En los Estados Unidos, la biomasa ha sobrepasado a la energía hidroeléctrica como la mayor fuente de energía renovable del país (Figura 2), y produce actualmente el 3% de la energía total consumida en el país americano⁴.

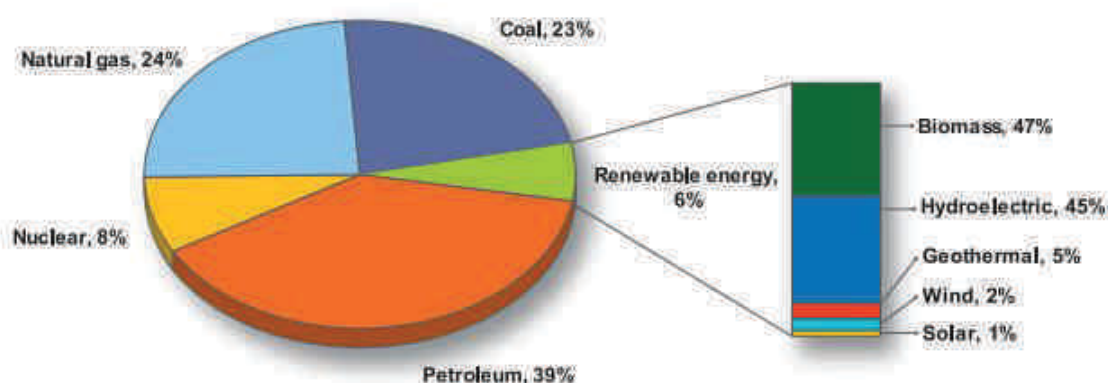


Figura 2. Desglose de los diferentes tipos de producción energética en los EEUU en 2004.⁴

Además, la biomasa se trata de la única fuente renovable para la producción de combustibles líquidos para el transporte. La contribución de los combustibles usados en este sector basados en biomasa incrementó del 0,5% en 2001 al 4% en 2010 en los Estados Unidos, mientras que en la Unión Europea se ha propuesto un objetivo del 10% para el año 2020⁵.

A la hora de clasificar las fuentes de biomasa para la producción de combustibles renovables se pueden diferenciar dos grandes clases: comestibles y no comestibles. La mayor producción de biocombustibles proviene de la fermentación del azúcar a bioetanol, siendo Brasil una de las grandes potencias de este mercado debido a su extensa tierra fértil. Pero utilizar como fuente de biomasa recursos que podrían ser empleados para producir alimentos se ha convertido en un dilema ético en la actualidad. Por ello es necesario un desarrollo de los métodos de conversión de biocombustible utilizando biomasa que no pudiera tener una función alimenticia, ni tampoco variar el precio del alimento.

Este es el caso de la lignocelulosa. Aunque se trata de una materia prima muy atractiva, barata y abundante se necesita un proceso de ruptura que pueda dividir esta materia en sus partes constituyentes. Este fraccionamiento es un proceso complicado que ha incrementado el coste del biocombustible proveniente de la lignocelulosa. En la actualidad, el coste del etanol proveniente de celulosa es al menos dos veces mayor que el coste del etanol proveniente del maíz⁶, debido a la complejidad del proceso. Sin embargo, la celulosa no es la única fracción de este tipo de biomasa, diversos autores han señalado la importancia de usar todas las partes, incluida la lignina, para minimizar el impacto en el suministro y coste del alimento^{7,8}. Además, la lignina es una materia prima atractiva para la conversión a biocombustible debido a la baja ratio O:C y su alto contenido energético en comparación con la celulosa y la hemicelulosa.

1.3. Reformado de los biocombustibles

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, para convertir la biomasa en biocombustibles se necesita de un complejo proceso de reformado. En este proceso, para conseguir un combustible de alto rendimiento no sólo es necesaria la eliminación del oxígeno embebido en la materia prima, sino también la máxima retención de carbono en el producto con el menor consumo de hidrógeno.

En los últimos años, una rápida pirólisis de la biomasa seguida por un reformado catalítico del biocombustible obtenido se ha convertido en una de las soluciones más interesantes para el aprovechamiento de la biomasa⁹⁻¹¹. La pirólisis rápida se trata de una conversión termoquímica, en la que la materia prima es calentada hasta temperaturas de 500-800°C por un corto periodo de tiempo, inferior a los 2 segundos, bajo una atmósfera anaeróbica. Los vapores que se forman durante este proceso son luego condensados en biocombustibles. Desgraciadamente, estos biocombustibles no poseen las características necesarias para su uso industrial, su estabilidad, viscosidad o corrosividad no los hacen aptos. Por estos motivos se necesita una etapa de estabilización que remueva los compuestos oxigenados presentes en el producto, el reformado catalítico.

Diferentes estrategias han sido utilizadas para la producción de biocombustible, las cuales se pueden dividir en cuatro grandes grupos.

1. En el primero se trata directamente los vapores obtenidos en la pirólisis con catalizadores antes de que se produzca la condensación.
2. La segunda estrategia consiste en un hidrotratamiento de los líquidos condensados.
3. Una tercera estrategia para la producción de biocombustibles consiste en un co-procesado de estos líquidos provenientes de la pirólisis con petróleo crudo en unidades de refinado ya existentes.
4. Por último, la estrategia en la que basa su trabajo el grupo de investigación donde se realizó este proyecto es la conversión catalítica de los diferentes cortes del líquido producido durante la pirólisis en cascada (Figura 3).

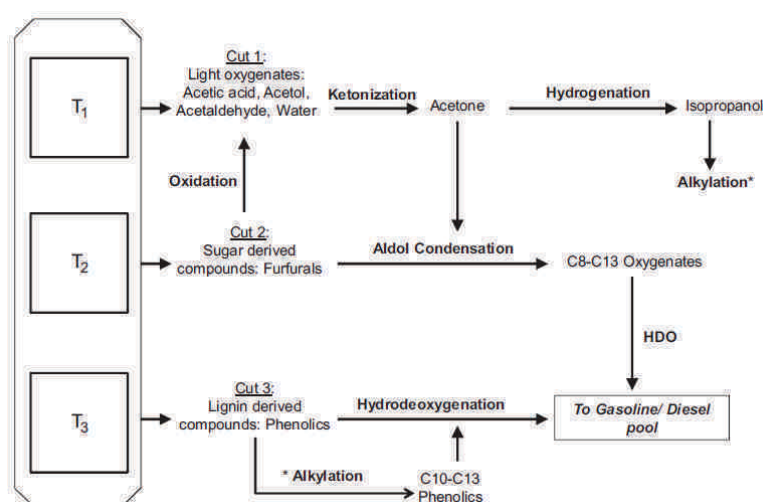


Figura 3. Cascada catalítica conectada a una pirólisis en multietapa.¹¹

Al reconducir la pirólisis en una conversión termoquímica en etapas, no se necesita destilar el producto final. Al combinar etapas de calentamiento secuenciales de la biomasa, y extraer los productos de cada una de estas etapas por separado, se obtienen diferentes cortes del producto con características similares¹²⁻¹⁴. En la primera etapa se alcanzan temperaturas de 300°C obteniéndose pequeños compuestos oxigenados como ácido acético. En la segunda etapa, la biomasa se lleva hasta los 400°C produciendo compuestos derivados del azúcar como el furfural. Por último, a 550°C la última etapa descompone la fracción de la lignina, formando sobre todo compuestos fenólicos.

1.4. Compuestos fenólicos. ¿Por qué m-cresol?

El presente proyecto se centró en el reformado catalítico del último corte pirolítico en el que se obtienen los compuestos fenólicos. Los fenoles son uno de los principales cortes de la pirólisis de los compuestos derivados de la lignina (Figura 4) y de la condensación/aromatización de pequeños compuestos oxigenados¹⁵. La materia prima utilizada como biomasa para la obtención de éstos puede ser extraída de restos celulósicos y como ya se ha comentado en el apartado 1.2, son una de las claves para la producción sostenible de biocombustible porque no afecta al mercado alimenticio.

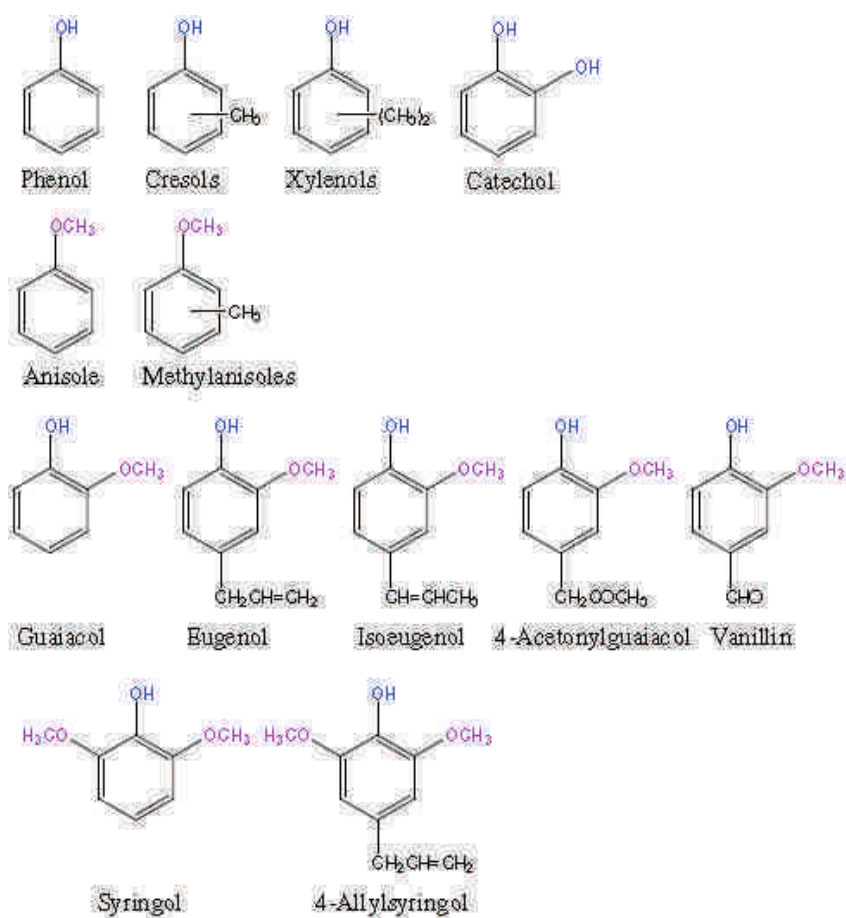


Figura 4. Principales compuestos derivados de la lignina.

Dentro de todos los compuestos fenólicos, se escogió el m-cresol para la realización de este proyecto fin de carrera por diversas razones. Primero, es uno de los pocos fenoles que presenta un estado líquido en condiciones atmosféricas, lo que facilita el manejo del compuesto. Además, al no necesitar un solvente, no es necesario un estudio adicional sobre cómo puede afectar éste a la reacción. Segundo, se pueden distinguir tres grupos funcionales en los compuestos derivados de la lignina: hidroxilo, carbonilo y metoxilo. El m-cresol contiene dos de estos grupos funcionales, hidroxilo y carbonilo; y el metoxilo se puede transformar fácilmente a hidroxilo. Por lo que contiene los grupos más representativos de los compuestos derivados de la lignina.

1.5. Mecanismos de reacción y catalizadores

Hace unas décadas, la utilización de la hidrodesoxigenación (HDO) no atraía mucha atención debido al bajo contenido de oxígeno del crudo convencional. Sin embargo, el creciente interés en combustibles sintéticos derivados de la biomasa ha dado más importancia a este proceso.

Los metales nobles se han convertido en uno de las principales bazas para el reformado de los fenoles debido a la alta actividad de estos catalizadores para la HDO, más que cualquier otro catalizador¹⁶⁻¹⁸. En cambio, su alto precio se contrapone con su alta actividad y puede ser un obstáculo para su uso industrial. Por estas razones, la búsqueda de nuevos catalizadores que combinen sitios metálicos y ácidos se ha convertido en uno de los puntos de investigación más importantes¹⁹⁻²¹. Esta combinación de propiedades podría llevar a obtener un catalizador barato con alta actividad a la desoxigenación y retención de carbón. En las últimas contribuciones del grupo de investigación de la Universidad de Oklahoma, los catalizadores bimetalicos Ni-Fe han sido usados para el HDO de furfural y m-cresol^{22,23}. En estos trabajos se vió que la combinación de ambos metales se comporta de una forma totalmente distinta a los catalizadores monometálicos de níquel y hierro.

Originalmente, para la HDO de fenoles, hay dos rutas de reacción principales:

- **Hidrogenación/Desoxigenación.** Debido a que el grupo hidroxilo adjunto al carbono aromático tiene una energía de disociación mayor que el carbono alifático, la eliminación de oxígeno en los fenoles es más complicada que en alcoholes o éteres alifáticos. Por lo que una hidrogenación del anillo aromático que convirtiera el enlace AR-OH a R-OH incrementaría la eliminación de oxígeno. Para ello se requeriría un catalizador bifuncional con sitios metálicos para la hidrogenación y sitios ácidos para la desoxigenación^{24,25}.
- **Desoxigenación directa (DDO).** Una desoxigenación del enlace C(sp²)-O por hidrogenólisis.

En este proyecto, se investigó la HYD de m-cresol a tolueno debido a las menores temperaturas que son necesarias para llevar a cabo este proceso. En la literatura existente, la conversión de m-cresol a tolueno implica la hidrogenación del fenol a 3-metilciclohexanol, seguida por una deshidratación y otra hidrogenación²⁶⁻²⁸. Sin embargo, en estudios anteriores del grupo de investigación²³, se ha propuesto una ruta de reacción en el que un tautómero inestable del m-cresol toma lugar utilizando catalizador bimetalico FeNi. En la Figura 5 se puede observar la ruta de reacción propuesta.

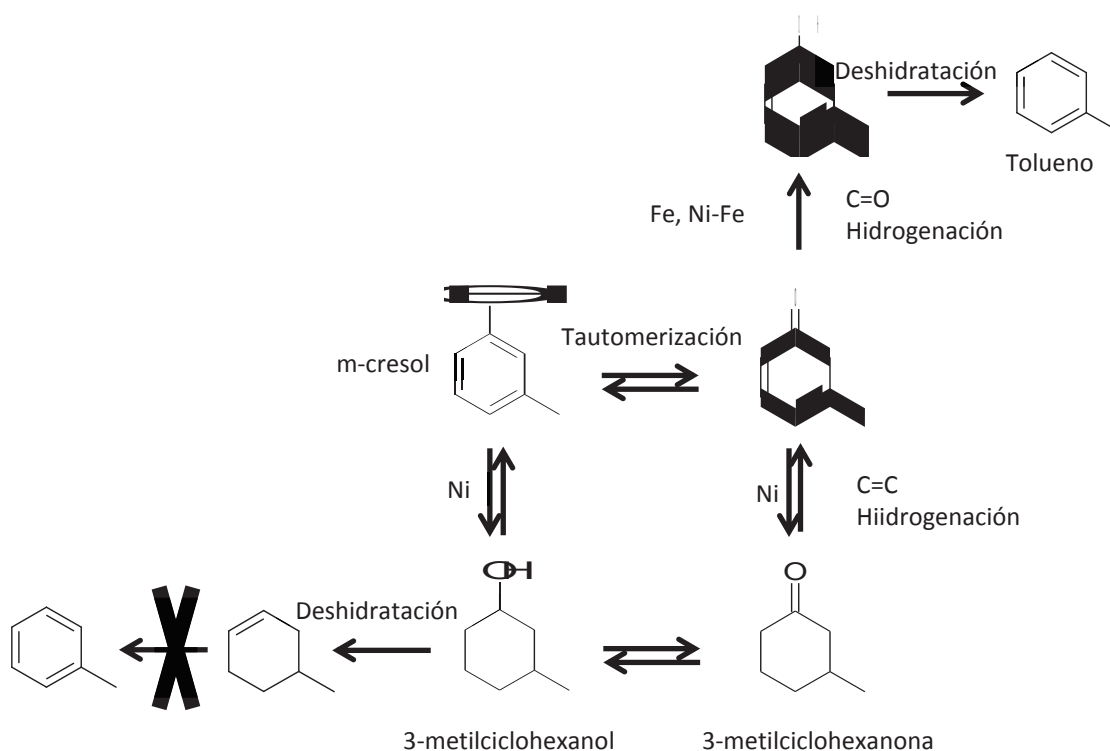


Figura 5. Ruta de reacción del tautómero.²³

En este trabajo, esta ruta de reacción fue probada como la predominante al usar el alcohol 3-metilciclohexanol como alimentación. Es importante destacar que aunque la obtención de tolueno pueda deberse a una DDO, la energía del enlace AR-OH es demasiado alta como para que se produzca su rotura bajo las condiciones de reacción (presión atmosférica y 300°C).

Como se puede ver, el uso de catalizadores bimetálicos FeNi constituye un requisito indispensable para la obtención de tolueno ya que la hidrogenación del tautómero a metilciclohexadienol es debida a la afinidad del hierro por el enlace C=O. Este proceso es seguido por una deshidratación a tolueno, que se produce rápidamente debido a un proceso de estabilidad aromática.

Por estas razones, la interacción entre hierro y níquel en el catalizador es uno de los factores más importantes para la obtención de una alta selectividad a tolueno.

1.6. Objetivos

Una vez explicada la temática, los objetivos principales de este proyecto fin de carrera son:

- **Estudio de las interacciones entre el hierro y el níquel en la superficie del catalizador.** Se procederá a la creación de una línea de catalizadores monometálicos y bimetálicos de estos metales utilizando diferentes técnicas para analizar cómo se produce el depósito de éstos sobre la superficie del soporte. Estos sólidos se caracterizarán mediante las técnicas de TPR y TEM.
- **Análisis de los parámetros de reacción básicos de estos catalizadores.** Un concepto importante a la hora de valorar su posible uso industrial. Actividad, selectividad a tolueno y desactivación conformarán la parte central de este apartado.
- **Asociación de las estructuras superficiales de los catalizadores con las reacciones producidas.** Al analizar el espectro de productos obtenidos por cada catalizador y compararlos con cada una de sus estructuras, se alcanzará un entendimiento mayor de los fenómenos producidos sobre la superficie de los sólidos.
- **Confirmación de la ruta de reacción en la que el tautómero del m-cresol tiene un papel fundamental.** Replicación de los experimentos realizados en la investigación anterior sobre los catalizadores preparados para este proyecto.

2. Sistema experimental

En este apartado se va a describir la instalación utilizada, los métodos de preparación de los sólidos, así como las técnicas de caracterización empleadas.

2.1. Descripción de la planta

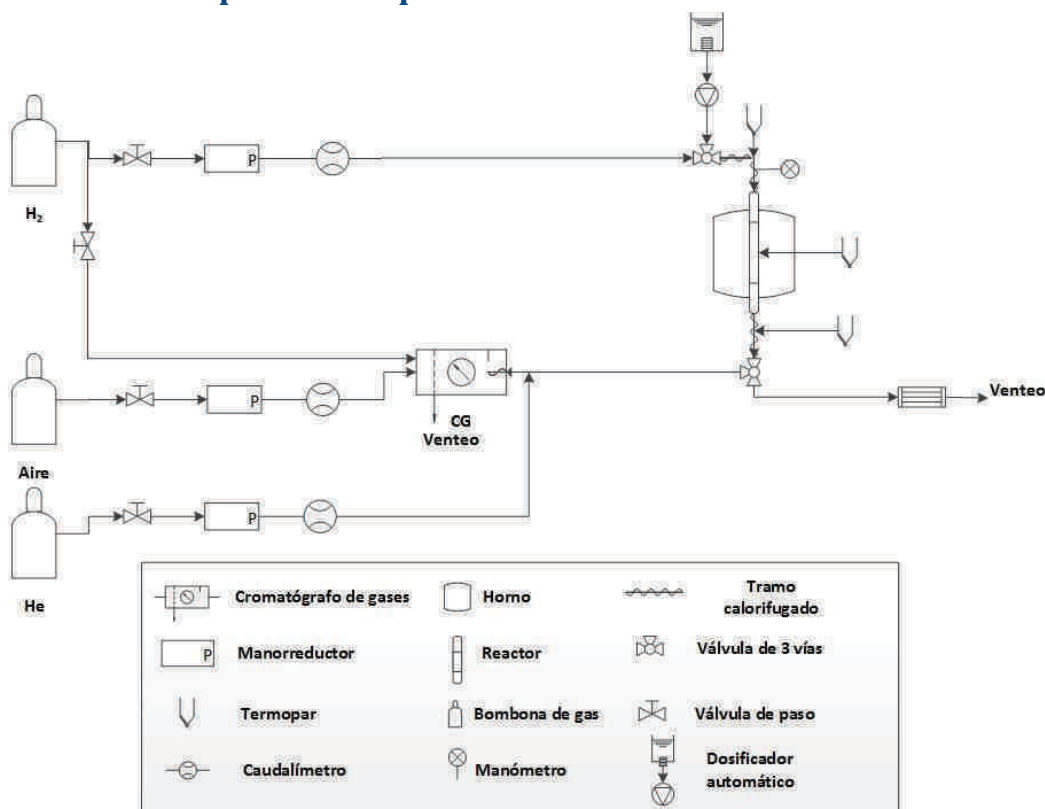


Figura 6. Esquema de la instalación usada para llevar a cabo las reacciones.

En la Figura 6 se muestra un esquema de la planta experimental. La alimentación de los distintos gases usados en la instalación se realiza mediante bombonas presurizadas de alta pureza Airgas. Los gases utilizados son aire, hidrógeno y helio. El hidrógeno tiene dos funciones, actúa como reactivo para las reacciones utilizadas y como comburente junto al aire en el detector de ionización de llama (FID) del cromatógrafo de gases. El helio se usa como gas portador del cromatógrafo y como diluyente inerte.

Los compuestos fenólicos empleados como reactivos en el reactor son el m-cresol y el 3-metilciclohexanol. Se alimentan a la entrada del reactor en forma líquida por medio de un dosificador automático. La zona de entrada de estos compuestos se compone de una válvula en T conectada con el caudal de hidrógeno, que va a arrastrar los reactivos, y la entrada del reactor. La temperatura de esta zona es incrementada a través de elementos calefactores y controlada por un termopar. De esta manera se puede ajustar la temperatura de vaporización de los diferentes compuestos, que junto a la alta relación hidrógeno/reactivo (60:1) facilita la completa vaporización del reactivo en la corriente de hidrógeno.

Para las reacciones se utilizó un reactor de cuarzo tubular a presión atmosférica. Todas las líneas son calentadas para evitar la condensación de los compuestos. Se alimentan los reactivos por la parte superior y los productos abandonan el reactor por la parte inferior. El catalizador peletizado (malla 40-60) fue depositado dentro del reactor entre dos capas de lana de cuarzo y una capa de bolas de vidrio encima de éste. Esta última capa tiene la función de precalentar la corriente gaseosa y de esa manera asegurar la uniformidad en la temperatura. Adherido al reactor se encuentra un termopar, que controla la temperatura del reactor con la camisa calefactora que lo recubre.

Antes de proceder a la reacción, el catalizador es reducido *in situ* bajo un flujo de hidrógeno de 60 mL/min a 450°C durante una hora, para reducir después a 300°C como temperatura de reacción.

Los productos fueron cuantificados por cromatografía de gases, usando el equipo GC6890 de Agilent con una columna capilar de Innowax y un detector de ionización de llama (FID). Para asegurar unas buenas lecturas en el cromatógrafo, se realizó una inyección en vacío antes de cada inyección real con el objetivo de limpiar las posibles impurezas que hubiera en la columna.

2.2. Sólidos

La preparación de los sólidos constituye un punto fundamental en este proyecto. Todos los catalizadores se prepararon con la técnica de la impregnación húmeda. El sintetizado se realizó en tres etapas diferentes:

- **Impregnación del soporte.** Teniendo una masa de soporte definida, se calcula la cantidad de metal necesaria para obtener el porcentaje requerido de metal en el catalizador. Dependiendo del precursor utilizado, cierta masa de éste es disuelto en agua, siendo la relación líquido/soporte igual a 0,8. Esta disolución del precursor es añadida al soporte gota a gota sobre un mortero de cerámica hasta conseguir una masa sólida homogénea.
- **Secado del sólido.** El sólido obtenido se deja secar a temperatura atmosférica durante 5 horas. Posteriormente es introducido en un horno a 120°C durante 8 horas para eliminar toda el agua presente en los poros del soporte.
- **Calcinación.** Una vez secado, el sólido obtenido es calcinado en un reactor de cuarzo tubular durante 3 horas a 500°C. Esta temperatura se alcanza con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Como agente calcinador se usa un flujo de aire puro de 100mL/min. Esta etapa descompone las sales que actúan como precursoras en los óxidos de los metales correspondientes, los cuales actúan como fase activa.

Se prepararon 5 catalizadores diferentes, en los que se varió no sólo los metales utilizados, sino también el orden de impregnación. Se utilizó el mismo soporte en todos los catalizadores, sílica de alta superficie específica (HiSil 915). Como precursor del Ni se utilizó $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar). Como precursor del Fe se utilizó $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% Sigma-Aldrich).

- Catalizador monometálico de 5%wt níquel, **Ni**. Una sola etapa de impregnación húmeda.
- Catalizador monometálico de 5%wt hierro, **Fe**. Una sola etapa de impregnación húmeda.
- Catalizador bimetalico por co-impregnación de 5%wt hierro-5%wt níquel, **FeNi**. Una sola etapa de impregnación húmeda. Ambos precursores se disolvieron y se añadió la disolución al soporte.
- Catalizador bimetalico por impregnación secuencial de 5%wt hierro-5%wt níquel, **Fe@Ni**. Se realizaron dos etapas diferentes de impregnación. En la primera etapa, se preparó un catalizador de Ni. En la segunda etapa, se utilizó este primer catalizador como soporte sobre el que se añadió la disolución de Fe.
- Catalizador bimetalico por impregnación secuencial de 5%wt hierro-5%wt níquel, **Ni@Fe**. Se realizaron dos etapas diferentes de impregnación. En la primera etapa, se preparó un catalizador de Fe. En la segunda etapa, se utilizó este primer catalizador como soporte sobre el que se añadió la disolución de Ni.

Con estos diferentes órdenes de impregnación se consiguió obtener una estructura superficial diferente en los catalizadores.

2.3. Caracterización de los catalizadores

Debido a que los tres catalizadores bimetálicos presentan la misma composición en peso, la caracterización superficial de los sólidos se torna muy importante. Para ello se utilizaron las técnicas de Reducción de temperatura programada (TPR) y la microscopía de transmisión electrónica (TEM).

2.3.1 Reducción de temperatura programada, TPR.

En esta técnica, el catalizador es sometido a un incremento de temperatura progresivo, durante el cual una mezcla de agente reductor circula por la muestra. Al ser la reducción un proceso indispensable antes de la utilización de catalizadores metálicos, esta técnica nos permite conocer el estado óptimo de reducibilidad. Además, es una técnica con una alta sensibilidad que depende de la capacidad de reducción de las especies, y no de las propiedades físicas del catalizador. Esto permite estudiar la interacción del metal-soporte, y el efecto del pretratamiento sobre las partículas del metal.

Para estos experimentos, 40 mg de la muestra fue situada en un reactor de cuarzo, el cual fue calentado con una rampa de 30°C/min hasta 500°C bajo un flujo de He de 20 mL/min, y mantenido a esta temperatura durante 1 hora. Esto asegura que no hay ninguna interferencia en la medida debido a alguna impureza.

El reactor se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se expone la muestra a una corriente de 5% H₂/Ar con un flujo de 20 mL/min. La variación de consumo de hidrógeno es controlada con un detector TCD. Una vez estabilizada la lectura del TCD, se procede a calentar el reactor con una rampa de 5°C/min, hasta una temperatura de 800°C. Con este procedimiento se obtiene una lectura de conductividad en función de la temperatura.

Para cuantificar la lectura de conductividad termal con los moles de hidrógeno consumido se hacen varios experimentos de calibración con unas muestras de un estándar de CuO. La calibración del TPR se puede encontrar en el Anexo A.

2.3.2 Microscopía de transmisión electrónica, TEM

La microscopía de transmisión electrónica es una técnica microscópica que utiliza un rayo de electrones en vez del rayo de luz que utiliza la microscopía óptica. Debido a la menor longitud de onda del primero se puede obtener una resolución mayor, llegando al orden de definición de unos pocos angstrom. Debido a esta gran definición, se puede utilizar este método para visualizar las partículas metálicas sobre el soporte.

La morfología y tamaño de los grupos metálicos de Ni-Fe fue caracterizada con un microscopio de transmisión electrónica JEOL modelo JEM-2100 LaB6. Antes de proceder a la caracterización de las muestras, éstas fueron mezcladas con 2-propanol, sonicadas, depositadas en la cuadrícula del TEM y secadas.

2.4. Método experimental

Para garantizar la reproducibilidad de los datos, se siguió un riguroso método a la hora de preparar y manejar el reactor y los demás instrumentos.

En primer lugar, se prepara el reactor tubular de cuarzo. Para ello se pesa la cantidad requerida de catalizador peletizado, y se coloca en la parte central del reactor entre dos capas de lana de cuarzo para impedir el arrastre y pérdida del sólido. Una vez realizado esto, se sujeta el termopar en la parte externa del reactor, asegurándose que el diente del termopar se sitúa a la altura del centro del lecho catalítico. A continuación se añade la capa de bolas de vidrio, que como ya se ha comentado en el apartado 2.1, tienen la función de transmitir el calor a la corriente gaseosa.

Con el reactor preparado, se conecta a las conducciones de entrada y salida dentro de la camisa térmica con ayuda de los conectores roscados y unos anillos de goma para prevenir posibles fugas. Todos los extremos se recubren de cinta calorífuga y papel de aluminio como medida de retención de calor.

Cuando se han comprobado todas las uniones, se procede al chequeo del cromatógrafo. Éste debe tener todos los parámetros de funcionamiento como la temperatura del horno y el flujo de los gases en su *set point* antes de continuar con la inyección de limpieza.

Con todo preparado, se puede empezar la reducción del catalizador. Una vez acabada ésta, y cuando la temperatura dentro del reactor y de la zona de inyección del compuesto orgánico están a las temperaturas de trabajo, se puede introducir la aguja del dosificador automático, comenzando de esta manera la reacción. Cada vez que se quiera tomar datos se procede a la inyección de los gases de salida en el cromatógrafo durante un minuto mediante una válvula de tres vías alojada a la salida del reactor.

2.5. Análisis de los resultados

La toma de datos se realizó a través de un software conectado *on-line* con el cromatógrafo. Al utilizar un detector de ionización de llama, es sensible a la masa, y no a la concentración. Por ello, el área obtenida por las integraciones automáticas de las áreas no va a ser directamente proporcional a los moles de producto obtenidos, dependerá del número de átomos de carbono de cada compuesto. Para la identificación de los compuestos obtenidos en el cromatógrafo con los tiempos de retención, se procedió a la calibración de éstos con estándares. Esta calibración se puede consultar en el Anexo B.

Una vez los resultados son obtenidos, se puede proceder al cálculo de los parámetros necesarios para el análisis de los resultados. Estos se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{\text{mol de producto}}{\text{mol de alimentación orgánica}} \cdot 100$$

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{\text{mol de producto}}{\text{mol de alimentación orgánica consumida}} \cdot 100$$

3. Resultados y discusión

En este apartado se muestran los resultados de la investigación y su discusión. Se empezará por los estudios de caracterización de los catalizadores, que ayudarán a entender los resultados obtenidos en cuanto a actividad, distribución de los productos y desactivación.

3.1. Caracterización de los catalizadores

Como ya se ha comentado en la introducción, entender cuál es la estructura superficial de cada catalizador es un apartado fundamental para el estudio y diferenciación de los resultados. Al utilizarse cinco catalizadores con el mismo soporte y usando los mismos precursores, siendo que tres de estos catalizadores tienen la misma composición química, las notables diferencias de comportamiento serán debidas a la forma en que interactúan los metales.

Para llevar a cabo esta caracterización, se han utilizado dos técnicas: Reducción de temperatura programada (TPR) y microscopía de transmisión electrónica (TEM). El laboratorio donde se trabajó en este proyecto tenía un equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que podría haber dado más datos que respaldarán lo ya obtenido con las técnicas previamente utilizadas, pero desafortunadamente, este equipo se encontraba fuera de servicio durante el periodo de estancia del estudiante.

Se ha puntualizado que, a pesar de tener la misma composición, los catalizadores van a tener un comportamiento diferente. Esto es debido al cambio de forma de preparación de los sólidos. Al cambiar el orden de impregnación de los precursores, por ejemplo, el metal usado en la última etapa de impregnación se encontrará sobre partículas del primer metal. Estos fenómenos cambiarán la estructura superficial del catalizador, la cual es clave, ya que es donde se producen las reacciones catalíticas.

Por último, merece la pena recordar que todos los catalizadores tienen que pasar por una fase de reducción antes de llevar a cabo la reacción. Por lo que el estudio de los sólidos se llevará a cabo sobre catalizador reducido, o se estudiará la propia reducción de éstos.

3.1.1. Reducción de temperatura programada, TPR

Se procedió al estudio de la reducibilidad en los 5 catalizadores bajo las mismas condiciones y siguiendo el mismo procedimiento. Esta técnica da como resultado unos perfiles de reducción en los que se compara el hidrógeno consumido con la temperatura a la que se encontraba el catalizador en ese momento.

El estudio de estas gráficas va a ayudar a comprobar cómo se forma el metal y las aleaciones de ambos metales bajo las condiciones de alta temperatura que se aplican en el preproceso llevado a cabo antes de la reacción. Estos perfiles se encuentran en la Figura 7.

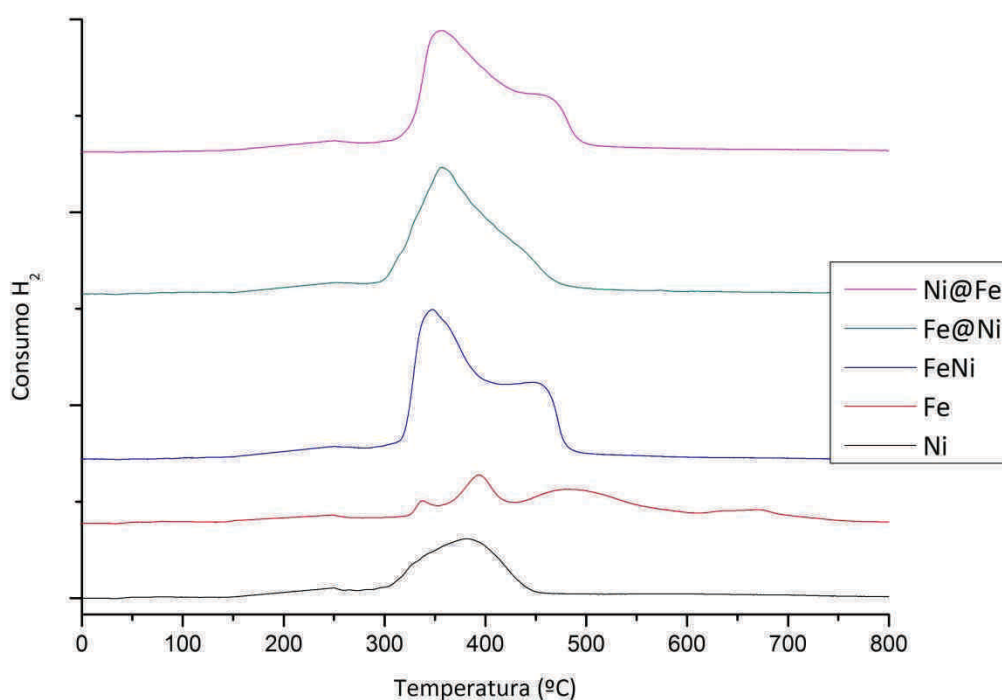


Figura 7. Reducción de temperatura programada (TPR) de los catalizadores monometálicos y bimetálicos

La curva de reducción propia del catalizador monometálico Ni muestra un pico principal de reducción a 370°C. Según estudios previos, este pico es atribuido a la reducción del óxido de níquel a níquel metálico ^{22,29-31}. Por el contrario, el patrón de reducibilidad mostrado por el hierro es muy diferente. No se ha reducido una gran cantidad de hierro, lo que puede significar que no es fácilmente reducible en las condiciones de trabajo.

Las curvas de reducción de los catalizadores bimetálicos cambian abruptamente, apareciendo en los tres un gran pico asociado a la formación de una aleación Ni-Fe. Pero la interacción entre metales no se produce de la misma forma en los tres sólidos:

- FeNi: en este catalizador aparecen dos picos bien diferenciados. El primero asociado a la formación de la aleación ³²⁻³⁴ y el segundo a la reducción de grandes cristales de óxido de níquel en los poros de la sílica ³⁵, teniendo este último proceso una despreciable interacción con el soporte.
- Fe@Ni: la formación de la aleación se ve favorecida debido a la disposición del hierro sobre el níquel (Figura 8). Además, debido a que las partículas metálicas de hierro recubren las de níquel no se aprecia ningún pico como en el caso anterior.
- Ni@Fe: la situación del níquel sobre el hierro no favorece tanto la formación de la aleación, sin embargo se puede apreciar el segundo pico debido al Ni libre.

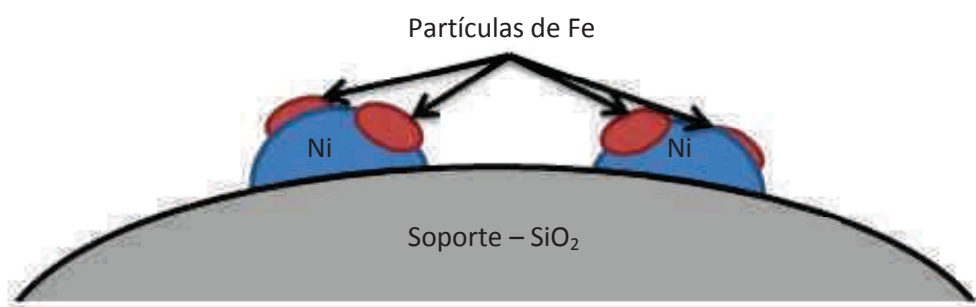


Figura 8. Estructura superficial en el catalizador bimetalico Fe@Ni

3.1.2. Microscopía de transmisión electrónica, TEM

Imágenes microscópicas de las partículas de catalizador Ni, FeNi, Fe@Ni y Ni@Fe realizadas en TEM (Figura 9). Las manchas oscuras corresponden a las partículas metálicas depositadas sobre el soporte.

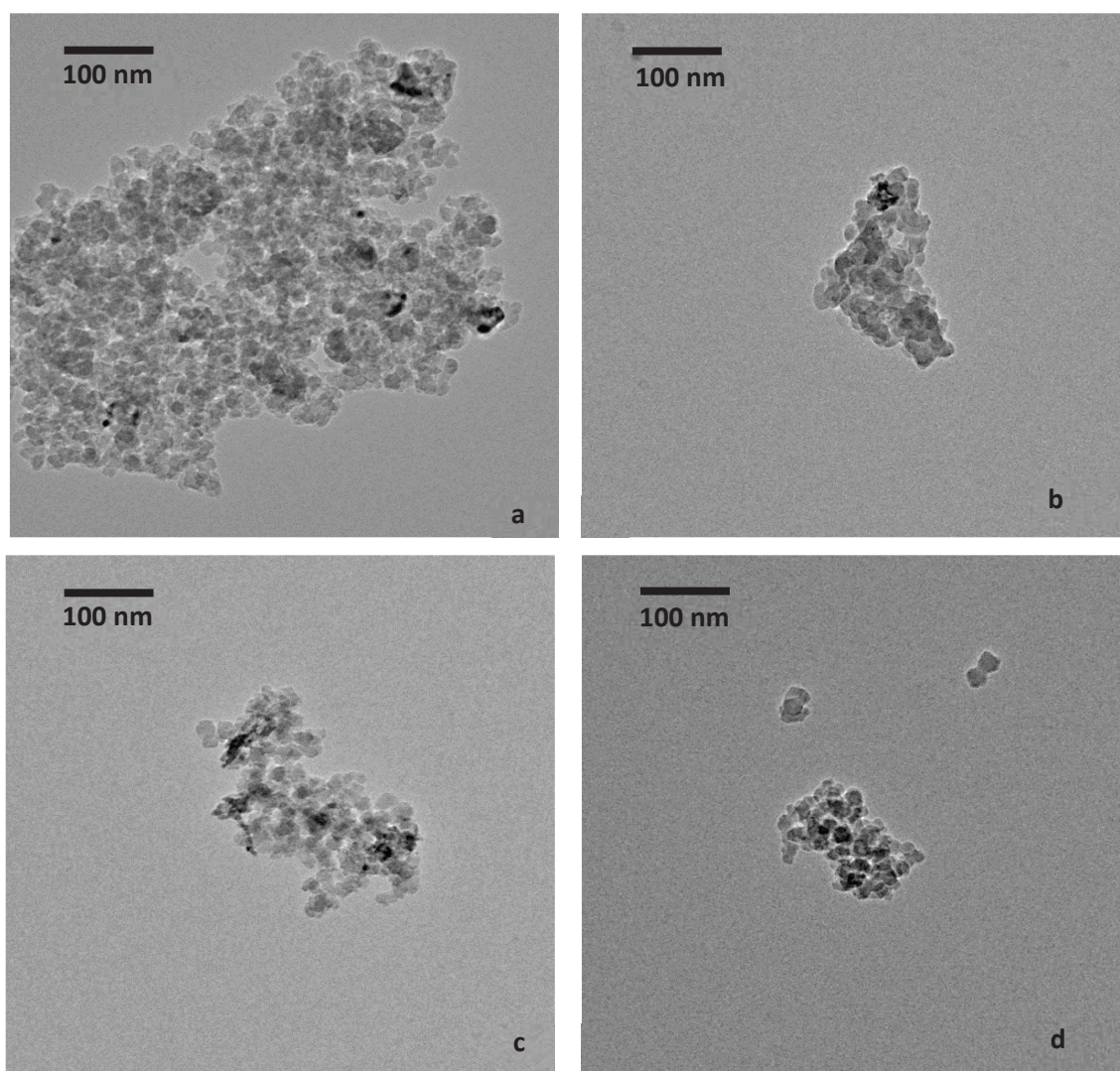


Figura 9. Imágenes de TEM. a) Catalizador monometálico Ni. b) Catalizador bimetalico FeNi. c) Catalizador bimetalico Fe@Ni. d) Catalizador bimetalico Ni@Fe

3.1.3. Resumen de la caracterización

En conclusión, según los estudios TPR, al ser el hierro más difícilmente reducible, la presencia de níquel cerca de éste ayudará a la formación de aleación siempre que no lo enmascare. Como ya se ha comentado anteriormente, a pesar de tener la misma composición, los tres catalizadores bimetálicos presentan una estructura superficial diferente. Como se puede apreciar en la Tabla 1, el consumo de hidrógeno es mucho más alto para el FeNi debido a la gran cantidad de aleación formada y al níquel que permanece en los poros. En cuanto a los catalizadores bimetálicos de impregnación secuencial, Ni@Fe requiere de más hidrógeno para su reducción aunque la formación de aleación en éste es menor, porque presenta un pico de níquel libre que no se aprecia en el Fe@Ni y que contribuye de gran manera al consumo de hidrógeno.

Tabla 1. Propiedades físicas de los catalizadores

	Tamaño de partícula (nm)	Consumo de H ₂ del TPR(mmol/gcat)
Ni	11,4±1	1,57
FeNi	15,2±1	3,64
Fe@Ni	14,6±1	3,01
Ni@Fe	14,7±1	3,16

Los tamaños de partícula fueron estimados a partir de las imágenes capturadas con el TEM. Aunque no se encuentra una gran diferencia en los catalizadores bimetálicos, existe una diferencia sensible con el catalizador monometálico Ni.

3.2. Comportamiento de los catalizadores

Se han estudiado varias características del comportamiento de los catalizadores. La actividad, el TOF o cómo cambian los parámetros de reacción al incrementar la carga del sólido fueron los parámetros sobre los que se hizo una investigación más rigurosa.

3.2.1. Actividad

La actividad catalítica es un parámetro importante a estudiar en catalizadores, para un uso industrial de un catalizador se necesita no sólo una buena selectividad a los productos deseados, sino también una actividad del catalizador alta. Sin una actividad adecuada, la conversión de los reactivos es demasiado baja.

Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores preparados para la conversión de m-cresol. Para llevar a cabo este estudio, se realizaron reacciones en las que la conversión era similar, incrementando o disminuyendo la carga de catalizador con la intención de comparar de una forma más rigurosa los resultados obtenidos. Una vez obtenida la conversión de m-cresol, y teniendo en cuenta la carga de catalizador utilizada para la reacción, se calculó la ratio de reacción de la siguiente manera:

$$ratio_{reacción} = \frac{Conversión}{W/F}$$

Como ejemplo, se calcula la ratio de reacción del catalizador monometálico Ni:

$$ratio_{reacción, Ni} = \frac{Conversión}{W/F} = \frac{0,0638}{0,0773 \frac{kg_{cat} \cdot h}{kg_{reactivo}}} = 0,83 \frac{kg_{reactivo}}{kg_{cat} \cdot h}$$

Tabla 2. Parámetros de actividad de los catalizadores a 300°C. H₂/alimentación=60. Presión = 1 atm. Evaluados bajo las mismas condiciones de conversión de m-cresol.

	Ni	Fe	Ni-Fe	Fe@Ni	Ni@Fe
Ratio de reacción (kg _{reactivo} · kg _{cat} ⁻¹ · h ⁻¹)	0,83	0,05	0,63	0,46	0,44
Selectividad a tolueno (%)	9,71	54,68	76,73	78,8	59,45

En la Tabla 2 se muestra la actividad de los cinco catalizadores para la conversión de m-cresol a 300°C a los 15 minutos de reacción. Mientras el catalizador monometálico Ni tiene la actividad más alta, el monometálico Fe tiene la más baja, siendo casi despreciable. Los catalizadores bimetálicos tienen unos ratios de reacción muy parecidos, pero destaca el NiFe por encima de los otros dos.

La mayor diferencia, sin embargo, se encuentra en la selectividad a tolueno. En los monometálicos, a pesar de su alta actividad, el catalizador de Ni no conduce a una alta

selectividad a este producto. El hierro al contrario, aun teniendo una actividad baja, muestra una mayor formación de tolueno. Como ya se ha comentado en la introducción, la quimio selectividad a la hidrogenación C=O de un queto tautómero del m-cresol puede incrementar debido a un metal oxófilo ácido de Lewis, como el Fe parcialmente reducido. Dando lugar a un alcohol que es fácilmente deshidratado a tolueno debido a razones de estabilidad aromática, con lo que incrementa la desoxigenación. El Ni tiene una alta afinidad por el anillo aromático, más que por el enlace C=O, así que en vez de la hidrogenación al alcohol, se produce una hidrogenación del enlace C=C obteniendo la cetona 3-metil ciclohexanona.

Una alta selectividad a tolueno se encuentra en los catalizadores bimetálicos, que puede deberse al enriquecimiento de hierro en la superficie. Al comparar los dos catalizadores bimetálicos de impregnación secuencial, Fe@Ni y Ni@Fe, se puede apreciar una gran diferencia. Como se ha visto en la caracterización por TPR (Figura 7), Ni@Fe tiene una menor cantidad de Fe en la superficie, y una menor cantidad de aleación, que sumado a la presencia de níquel en los poros, reduce la selectividad a tolueno. Fe@Ni y FeNi con una cantidad de aleación similar presentan una selectividad a tolueno casi similar, ya que la aleación presente en la superficie es aproximadamente la misma.

3.2.2. TOF y níquel expuesto

TOF o *turnover frequency* se trata de un parámetro químico muy utilizado en catálisis heterogénea que se utiliza como ratio de reacción química³⁶. Se suele definir como el número de revoluciones del ciclo catalítico por unidad de tiempo. El método de medición es fácilmente reproducible, y sirve para comparar el potencial de nuevos catalizadores con los actuales.

Para este proyecto se calculó el TOF para hidrogenación del anillo aromático, como un método para comparar el níquel expuesto en la superficie del catalizador. Ya que, como se ha comentado previamente, es este metal el responsable de este proceso químico.

Para el cálculo del TOF se partió de los datos obtenidos en la reacción en la que se usó el catalizador monometálico Ni:

$$TOF(h^{-1}) = \frac{Ratio_{reacción} \cdot Selectividad_{DEHYDRO} \cdot Peso\ molecular_{Ni}}{wt_{cat} \cdot Dispersión \cdot Peso\ molecular_{m-cresol}}$$

Calculando la dispersión con el tamaño medio de partícula obtenido en el TEM³⁷:

$$D = 6 \frac{(v_m/a_m)}{d_{VA}};$$

$$TOF(h^{-1}) = \frac{0,83 \frac{g_{reactivo}}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,79 \cdot 59 \frac{g_{Ni}}{mol}}{\frac{5 g_{Ni}}{100 g_{cat}} \cdot 0,1 \frac{mol_{Ni}}{mol_{Ni}} \cdot 108,1 \frac{g_{cresol}}{mol}} = 71,95 h^{-1} = 0,02 s^{-1}$$

Este TOF corresponde a la hidrogenación del anillo, usando el catalizador monometálico Ni. En este catalizador, todo el níquel está expuesto en la superficie, por lo que la relación entre los TOF de los diversos catalizadores y el Ni aportará el níquel expuesto en los otros catalizadores. De esta manera se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. TOF y níquel expuesto de los catalizadores a 300°C. H₂/alimentación=60. Presión = 1 atm. Evaluados bajo las mismas condiciones de conversión de m-cresol.

	Ni	Fe	Ni-Fe	Fe@Ni	Ni@Fe
TOF (s ⁻¹) de la hidrogenación del anillo	0,020	-	0,0021	0,0005	0,0023
Ni exposed (%)	100	-	10,7	2,5	11,3

Estos resultados concuerdan con el pico de níquel obtenido en los perfiles TPR. Tanto Ni-Fe como Ni@Fe, los cuales tienen una cantidad similar de níquel inmerso en los poros, tienen un valor muy parecido de este metal expuesto. Por el contrario, Fe@Ni no tiene mucho níquel expuesto debido a que parte de las partículas de hierro se encuentran sobre éstas, lo cual deriva en un TOF de hidrogenación del anillo menor.

3.2.3. Efecto de la carga del catalizador

Otro de los parámetros importantes a estudiar es el comportamiento de cada catalizador ante un aumento de la carga de sólido en la reacción. Al aumentar el W/F hay más cantidad de sólido por molécula de m-cresol alimentado, lo que lleva a una mayor superficie catalítica y un incremento de la conversión.

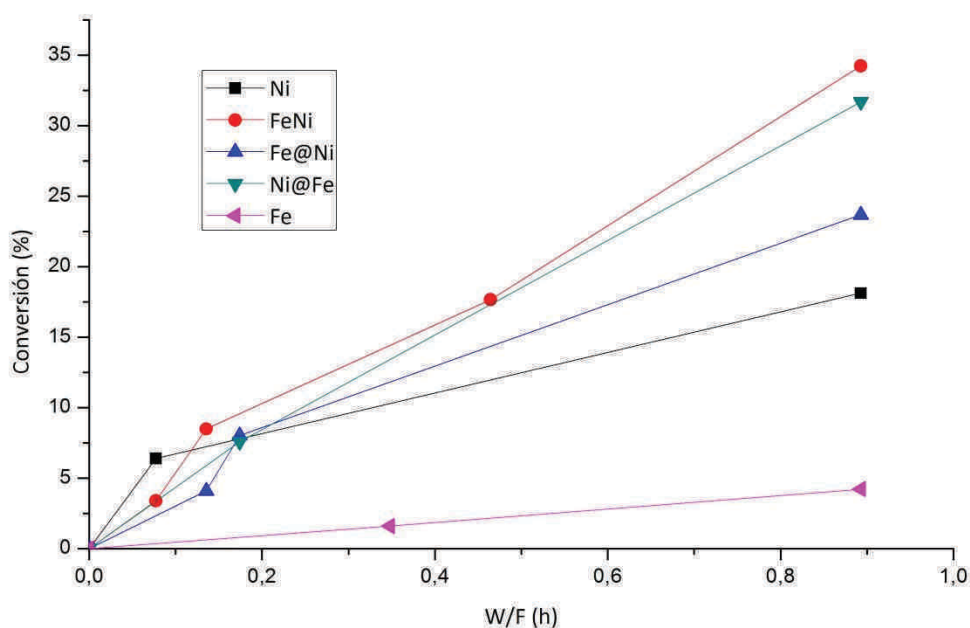


Figura 10. Efecto de la carga del catalizador en la conversión de m-cresol a 300°C. H₂/alimentación=60. Presión = 1 atm. Evaluados bajo las mismas condiciones de conversión de m-cresol.

En la Figura 10 se aprecia la evolución de la conversión frente al W/F. Se puede ver cómo la conversión del catalizador monometálico Fe es muy baja, debido a su baja actividad. Al contrario, los 3 catalizadores bimetalógicos presentan un comportamiento muy similar, sobre todo Ni@Fe y FeNi (que presentaban dos picos muy parecidos en el TPR). El catalizador monometálico Ni, a pesar de tener una actividad más alta a bajos W/F, disminuye su actividad

drásticamente a valores de W/F más altos. Parece que la hidrogenación se ve desfavorecida a cargas de catalizador más bajas.

Estos resultados confirman una vez más las conclusiones extraídas de los perfiles TPR. A valores de W/F altos, la actividad de los catalizadores guarda relación con los moles de hidrógeno consumidos durante el TPR. El FeNi tiene una mayor actividad debido a que hay más moles de metal que se han reducido, lo que quiere decir que hay más catalizador disponible para la reacción. Conforme va disminuyendo la cantidad de estos moles de metal reducidos, la actividad se ve afectada por ello.

3.3. Estudio de la distribución de producto

Una vez estudiada la actividad y demás parámetros del comportamiento de cada catalizador, se procede a un estudio en profundidad de cómo interactúa cada sólido con el reactivo. Para ello, se procede a hacer experimentos con una alta carga del catalizador en el reactor, esto permite obtener una buena perspectiva del caleidoscopio de compuestos obtenidos para cada catalizador. Un aumento de carga expondrá más superficie de contacto al gas reactivo, por lo que se podrán apreciar reacciones minoritarias que permitirán estudiar el comportamiento de cada catalizador.

Para la realización de estos experimentos, se prepararon los reactores con una alta carga de catalizador, 120 mg ($W/F=0,89$ h). Todos los demás parámetros de reacción como temperatura, relación hidrógeno/compuesto orgánico... se mantuvieron en los mismos valores durante estas reacciones. Las reacciones se mantuvieron durante largos periodos de tiempo para observar el cambio de la selectividad y conversión en función del tiempo.

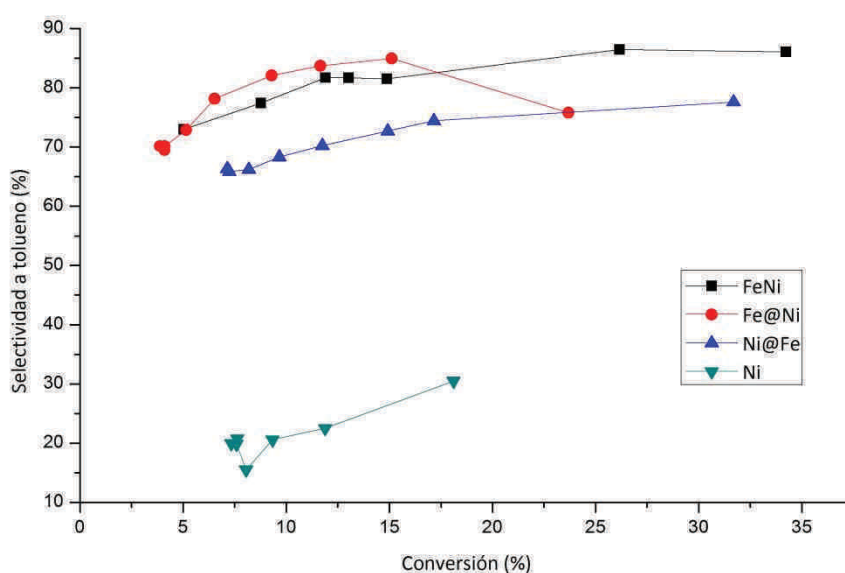


Figura 11. Selectividad a tolueno en función de la conversión de m-cresol a 300°C. H_2 /alimentación=60. Presión = 1 atm. $W/F=0,89$ h.

La Figura 11 muestra la selectividad de cada uno de los catalizadores en función de la conversión de m-cresol. Se puede apreciar que los catalizadores bimetálicos FeNi y Fe@Ni tienen un perfil similar, como ya se ha podido comprobar en los resultados analizados anteriormente. Una composición similar de la superficie llevará a una selectividad a tolueno parecida, aun así, existe una pequeña diferencia entre ambos. El catalizador con una mayor cantidad de aleación Fe-Ni en la superficie (aunque sea mínima), da una mayor cantidad de tolueno.

Por el contrario, Ni@Fe tiene una selectividad menor a este compuesto. Esta bajada es debida a la menor cantidad de aleación Fe-Ni presente en la superficie. Aunque el orden de

impregnación coloque al níquel sobre el hierro, durante la etapa de reducción se combinan ambos formando una aleación, ya que el catalizador monometálico Ni presenta una selectividad a tolueno mucho menor.

Otro de los compuestos interesantes a estudiar para el análisis del comportamiento de los catalizadores y que actúa como intermediario es la cetona, 3-metilciclohexanona. Este compuesto proviene de la hidrogenación del enlace C=C del queto tautómero inestable del m-cresol. Esta reacción es debida a la presencia de níquel en la superficie del catalizador, y ayudará a analizar qué catalizadores presentan una mayor cantidad de este producto.

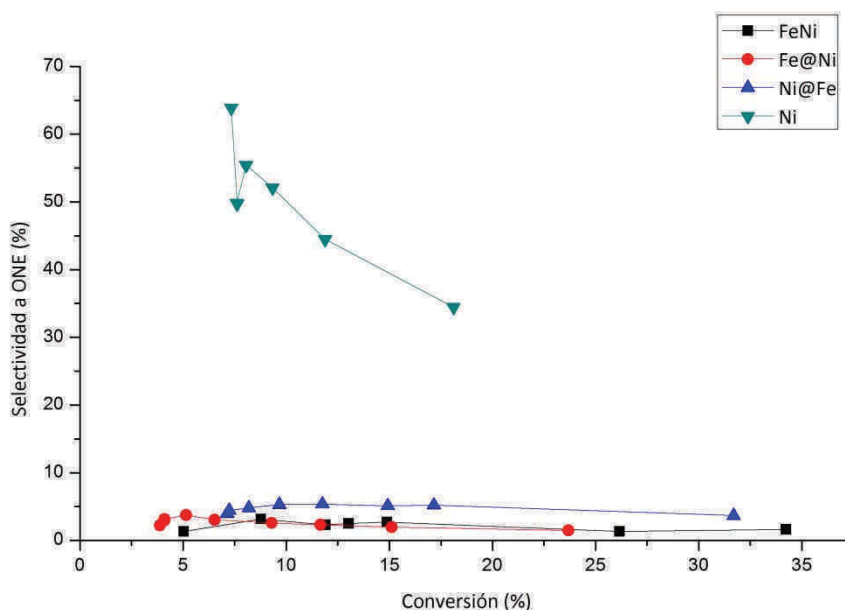


Figura 12. Selectividad a 3-metilciclohexanona (ONE) en función de la conversión de m-cresol a 300°C.
H₂/alimentación=60. Presión = 1 atm. W/F=0,89h.

En la Figura 12 se aprecia la diferencia de selectividad de la cetona en los cuatro catalizadores estudiados. Teniendo en cuenta el cálculo de níquel expuesto realizado en el apartado anterior, hay una clara relación entre ambos parámetros. Una mayor cantidad de níquel en la superficie llevará a una mayor selectividad a la cetona. Aunque la cantidad de níquel expuesto en el catalizador FeNi y el Ni@Fe sea muy parecida, la presencia de más aleación Fe-Ni en el primero deriva en una diferencia en la selectividad. Así pues, no hay que considerar únicamente la cantidad de níquel expuesto en la superficie, sino también, qué otras especies se encuentran en la superficie.

Para concluir el estudio de la distribución de producto se comparó todos los compuestos obtenidos por cada catalizador en un punto en el que la conversión fuera similar. De esa manera, la comparación entre los diferentes catalizadores es más representativa. El espectro completo de productos obtenidos se puede encontrar en la Figura 13.

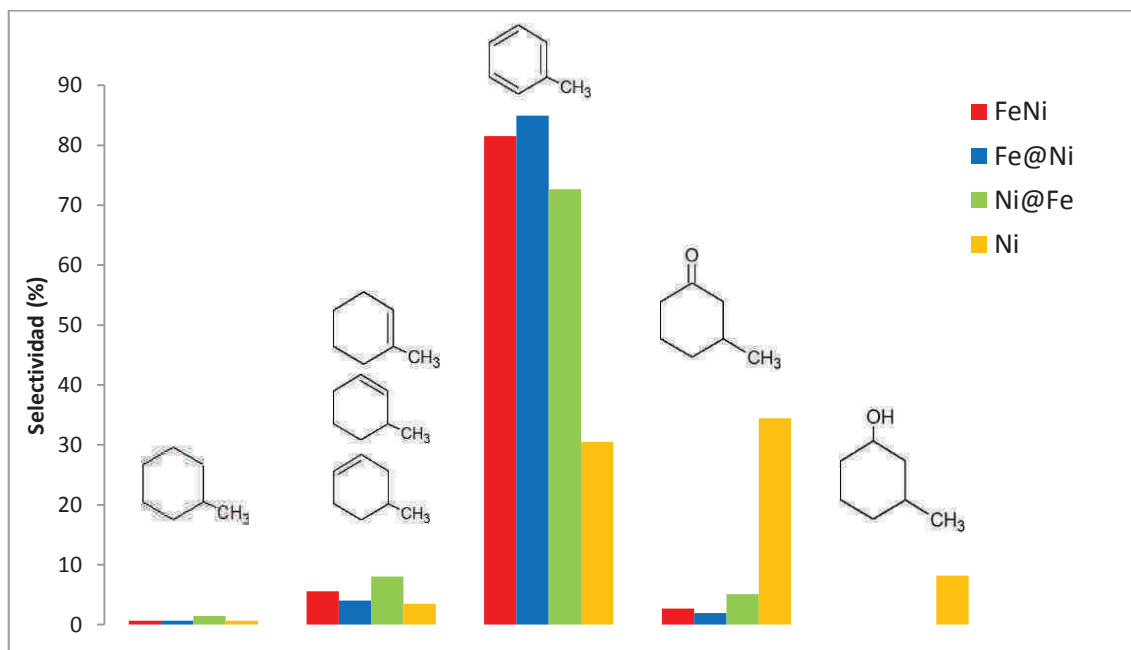


Figura 13. Distribución de producto de la conversión de m-cresol a 300°C. H₂/alimentación=60. Presión = 1 atm. W/F=0.89h.

Para el análisis del espectro de productos obtenidos se valorarán cada uno de los procesos más característicos:

Hidrogenación/Deshidrogenación. La hidrogenación del enlace C=O del queto-tautómero (y deshidratación posterior) a tolueno y la hidrogenación del doble enlace del anillo del queto-tautómero a la cetona han sido objeto de estudio en los experimentos anteriores. Los resultados obtenidos aportan más pruebas al *pathway* e hipótesis ya propuesto.

- Tolueno. El catalizador con la mayor cantidad de hierro en la superficie muestra el mayor valor de selectividad a tolueno. Conforme la cantidad de este metal va reduciendo en la superficie del catalizador, se obtiene menos tolueno. Este paso está claramente dominado por la presencia de hierro en la superficie del sólido.
- 3-metilciclohexanona. Ya se ha explicado el proceso de hidrogenación del enlace C=C del anillo, y cómo esta reacción tiene lugar debido a la presencia de níquel expuesto en la superficie. Se aprecia una clara diferencia entre el catalizador monometálico Ni y los bimetálicos, y cómo va disminuyendo la cantidad de cetona obtenida conforme se reduce el níquel presente en la superficie.
- 3-metilciclohexanol. Es un compuesto formado a partir de la cetona. Sólo aparece cuando hay una gran cantidad de ésta, ya que aunque la reacción es muy rápida, se trata de un compuesto inestable.

Deshidratación. La cetona puede pasar rápidamente al 3-metilciclohexanol, que se puede deshidratar a una olefina siempre que el catalizador tenga suficiente acidez. Como la cantidad de cetona no es la misma para todos los catalizadores se comparó la selectividad a los productos de deshidratación (olefinas y 1-metilciclohexano) con la hidrogenación del anillo. Los resultados se observan en la Tabla 4.

Tabla 4. Relación entre la deshidratación y la hidrogenación en los catalizadores bimetalicos a 300°C.
 H_2 /alimentación=60. Presión = 1 atm.

	Selectividad a deshidratación (%)	Selectividad a hidrogenación (%)	Ratio <u>deshidratación</u> <u>hidrogenación</u>
FeNi	5,56	2,7	2,06
Fe@Ni	4,03	1,95	2,07
Ni@Fe	8,04	5,11	1,57
Ni	4,18	34,44	0,12

La ratio es la misma para FeNi y Fe@Ni, que, como ya se ha visto, presentan la misma cantidad de hierro en la superficie. Por lo que parece claro que la deshidratación del alcohol se debe a la acidez de los sitios Lewis creados por la presencia de cationes insaturados de hierro no reducido³⁸. Además, el soporte de sílica puede tener también suficiente acidez para producir deshidratación, pero como se comprueba comparando los ratios, se trata de un orden inferior de deshidratación.

3.4. Alcohol como alimentación

En la introducción se han explicado los diferentes *pathways* que han sido estudiados, y cómo el grupo de investigación de la Universidad de Oklahoma ha propuesto la ruta de reacción en la que interviene el tautómero del m-cresol. Esta ruta de hidrodeoxigenación (HDO) ha sido demostrada en anteriores trabajos y en el presente proyecto²³.

Pero debido a la alta cantidad de olefinas obtenidas al aumentar la carga de catalizador en el anterior apartado, se desconoce si parte del tolueno proviene de la hidrogenación de éstas. Para probar la hipótesis inicial se procedió a la realización de una serie de experimentos usando el alcohol 3-metilciclohexanol como reactivo sobre los diferentes catalizadores, de esta manera se pueden comprobar dos puntos importantes:

1. La posibilidad de que parte del tolueno producido provenga de esta hidrogenación, que es catalizada por el níquel.
2. El análisis del comportamiento de los catalizadores preparados y la comprobación de las conclusiones extraídas en los apartados anteriores.

De esta manera, se llevó a cabo una nueva batería de experimentos, en los que se siguió utilizando los mismos parámetros de reacción pero se cambió el compuesto orgánico usado de alimentación.

Lo primero a tener en cuenta es la mayor conversión que tienen los catalizadores sobre este compuesto. Ya se ha comentado que el alcohol pasa rápidamente a la cetona, y es también muy reactivo. Al replicar las reacciones de los apartados anteriores usando la misma cantidad de sólido, la reacción se vuelve muy inestable debido a la alta conversión. Por lo que es necesario bajar la carga de catalizador para poder alcanzar conversiones más estables. Este descenso de actividad se aprecia en la Figura 14.

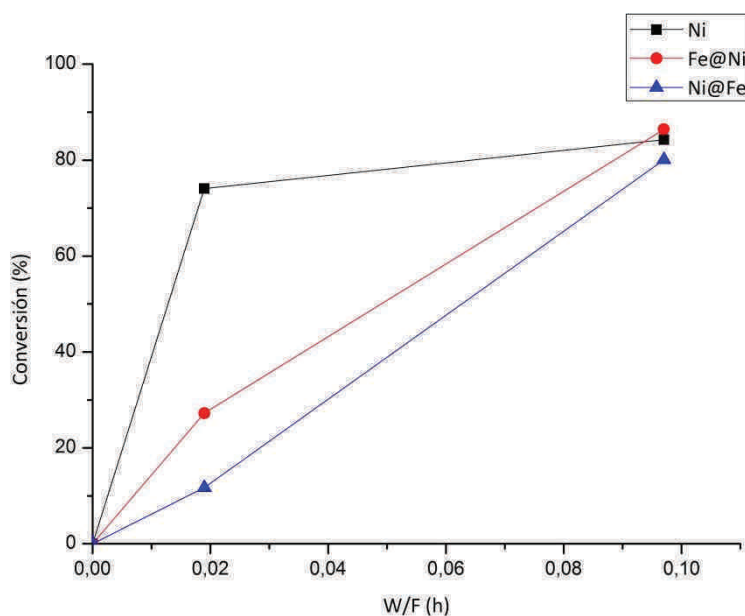


Figura 14. Efecto de la carga de catalizador en la conversión de 3-metilciclohexanol a 300°C. H_2 /alimentación=60. Presión = 1 atm.

El siguiente punto interesante de estudio es la aparición de los productos intermedios. A través del análisis de éstos se va a poder definir cuáles son las rutas de reacción y confirmar que los catalizadores se comportan de la manera esperada según la estructura superficial que se ha extraído de los resultados anteriores.

Tabla 5. Distribución del producto con las diferentes alimentaciones a 300°C. H₂/alimentación=60. Presión = 1 atm.

	Alimentación	m-Cresol	3-metilciclohexanol	
Ni	W/F	0,89	0,1	0,02
	Conversión	19,11	84,27	74,04
	Conversión _{producto}			
	Deshidratación	0,63	0,63	1,94
	Tolueno	5,53	1,59	0,54
	3-metilciclohexanona	6,23	33,45	54,45
	m-Cresol	-	47,29	16,66
Fe@Ni	W/F	0,89	0,1	0,02
	Conversión	23,68	86,43	27,25
	Conversión _{producto}			
	Metilciclohexano	0,17	6,87	-
	Deshidratación	0,86	21,94	16,63
	Tolueno	17,95	1,56	0,15
	3-metilciclohexanona	0,35	54,58	8,84
Ni@Fe	W/F	0,89	0,1	0,02
	Conversión	31,7	80,09	11,73
	Conversión _{producto}			
	Metilciclohexano	0,81	6,32	0,02
	Deshidratación	2,19	9,7	6,15
	Tolueno	24,6	1,72	-
	3-metilciclohexanona	1,17	54,66	4,97
	m-Cresol	-	7	-

Los resultados de la Tabla 5 muestran los productos obtenidos usando el alcohol como alimentación, así como una comparación del espectro de productos obtenido anteriormente con m-cresol.

- Sobre el catalizador monometálico Ni es claro el dominio de la hidrogenación a la cetona, y la deshidrogenación a m-cresol. El poco tolueno formado parece provenir del tautómero intermedio del m-cresol, ya que la cantidad de olefinas procedentes de la deshidratación del alcohol es mínima. Ya se ha comentado la afinidad del níquel por la hidrogenación y deshidrogenación de los enlaces C=C, y cómo carece de la acidez

necesaria para una deshidratación (sin contar la escasa acidez proporcionada por el soporte de sílica).

- El catalizador bimetálico Fe@Ni presenta una conversión alta a olefinas, también es llamativa la deshidrogenación a la cetona. Aun habiendo tanto producto de la deshidratación, es remarcable la poca cantidad de tolueno. En este caso, al haber tanta olefina y tan poco m-cresol, es probable que el tolueno provenga de la deshidratación, pero es claro que se trata de un proceso minoritario y que no se pueden alcanzar altas conversiones a tolueno por esta ruta de reacción. En este catalizador se combinan los comportamientos de hierro y níquel, pero predominando el del hierro. Que como se ha analizado en el TPR, es el que predomina en la superficie de este catalizador.
- Con el catalizador bimetálico Ni@Fe se obtiene una mayor cantidad de cetona y m-cresol que con el catalizador bimetálico anterior. El tolueno es prácticamente inexistente debido a la reducción de la deshidratación, mientras que hay más m-cresol que con el catalizador anterior debido al mayor poder de hidrogenación dado por el níquel expuesto. Al disminuir la carga de catalizador, el proceso más afectado es el de la hidrogenación/deshidrogenación, mientras que la deshidratación se mantiene a niveles muy parecidos.

En conclusión, se prueba que la cantidad de tolueno producida a partir de los productos de deshidratación es muy reducida, incluso cuando se alimenta el alcohol. Por lo que esta ruta de reacción se puede descartar a la hora de considerarla en la producción de tolueno, por lo que se demuestra la intervención del tautómero intermedio del m-cresol.

Además, los catalizadores se comportan acorde a las conclusiones extraídas de los apartados anteriores. Por lo que se comprueba que los análisis tanto de la caracterización del sólido como de la distribución de producto eran correctos.

3.5. Estudio de la desactivación del catalizador

Tres de los parámetros que se podrían considerar más importantes para el estudio de un catalizador son la actividad, la selectividad y la vida del catalizador³⁹. Un catalizador muy activo permitirá usar reactores más pequeños, y uno que proporcione una alta selectividad al producto deseado será incluso más importante. Pero el tiempo durante el cual un catalizador conserva estas propiedades es incluso de más importancia. Esta pérdida de las características del sólido suele darse dentro del reactor mientras la reacción está transcurriendo, a este proceso se le denomina desactivación.

Las causas para esta desactivación pueden ser diversas, tanto de una naturaleza química, el envenenamiento del catalizador; como de razones físicas, una degradación térmica es un buen ejemplo⁴⁰. Pero una de las más importantes diferencias es si esta desactivación puede ser revertida bajo las mismas condiciones de reacción. En caso contrario, es necesario extraer el catalizador para su regeneración. Dicho esto, es claro que un estudio de la desactivación del catalizador es de extrema importancia.

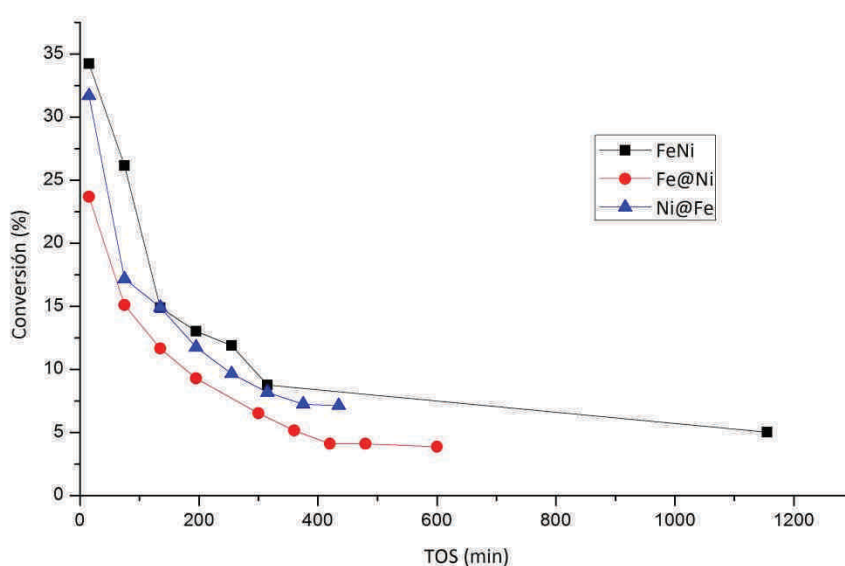


Figura 15. Conversión de m-cresol en función del tiempo sobre los catalizadores bimetalíticos a 300°C. H_2 /alimentación=60. Presión = 1 atm.

En la Figura 15 se puede apreciar la variación de la conversión de m-cresol sobre los tres catalizadores bimetalíticos bajo las condiciones de reacción utilizadas. Estos sólidos experimentan un descenso del 50% de la conversión en los primeros 100 minutos, lo que se puede considerar como una desactivación rápida. Debido a esto se consideró que era importante realizar un estudio sobre la desactivación de los catalizadores.

Para llevar a cabo este estudio se analizó el perfil de desactivación del catalizador bimetalítico FeNi, que es el que combina de mejor forma las dos especies metálicas que se encuentran en

los catalizadores bimetálicos. En las reacciones de HDO en las que se usan catalizadores metálicos, la principal causa para la desactivación suele ser la formación de coque. El coque se produce normalmente procedente de una reacción en paralelo con la reacción principal, o la de un producto. Debido a su depósito en la superficie del catalizador, los parámetros de difusión del sólido pueden variar, principalmente por un bloqueo de los poros donde se produce la reacción catalítica.

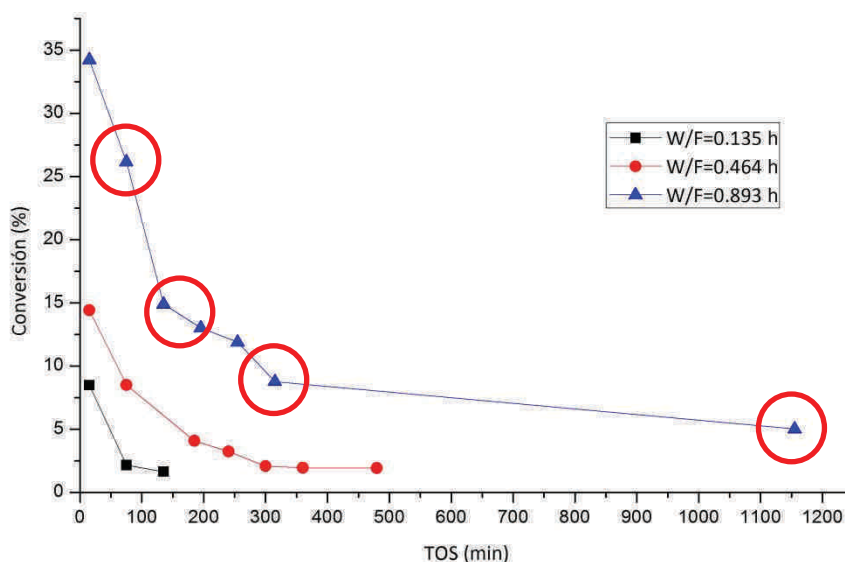


Figura 16. Selección de los puntos temporales para la desactivación del catalizador FeNi para la conversión del m-cresol a 300°C. H_2 /alimentación=60. Presión = 1 atm.

La Figura 16 muestra la selección de los puntos temporales en los que se va a analizar la formación de coque, que puede ser la causa más probable para la desactivación del catalizador. Para obtener muestras del catalizador a cada uno de estos puntos temporales se realizaron reacciones para cada uno de estos puntos con catalizador fresco. Una vez se procede para cada una de las reacciones, se conservaba el tubo de reacción entero y se analiza por el procedimiento de la oxidación de temperatura programada (TPO).

La técnica TPO es uno de los métodos más utilizados para la caracterización del coque. Puede proporcionar mucha información, tanto de la cantidad de coque depositado sobre el catalizador, como de la morfología de este, o incluso del comportamiento que presenta ante un tratamiento térmico para su regeneración, etc...^{41,42}

Para llevar a cabo los análisis de TPO, un flujo continuo ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) de $2\%O_2$ en He fue inyectado sobre la muestra, mientras la temperatura era incrementada linealmente a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para mejorar la sensibilidad de la técnica, el CO_2 y CO producido durante la oxidación del coque fue convertido cuantitativamente a metano en un *metanador*, donde la corriente proveniente del TPO es arrastrada por un flujo de H_2 a $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ sobre un catalizador de $15\% \text{ Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 400°C . La evolución del metano producido en el metanador es medida en un detector de ionización de llama SRI Model 110 FID. La calibración del instrumento puede encontrarse en el Anexo C.

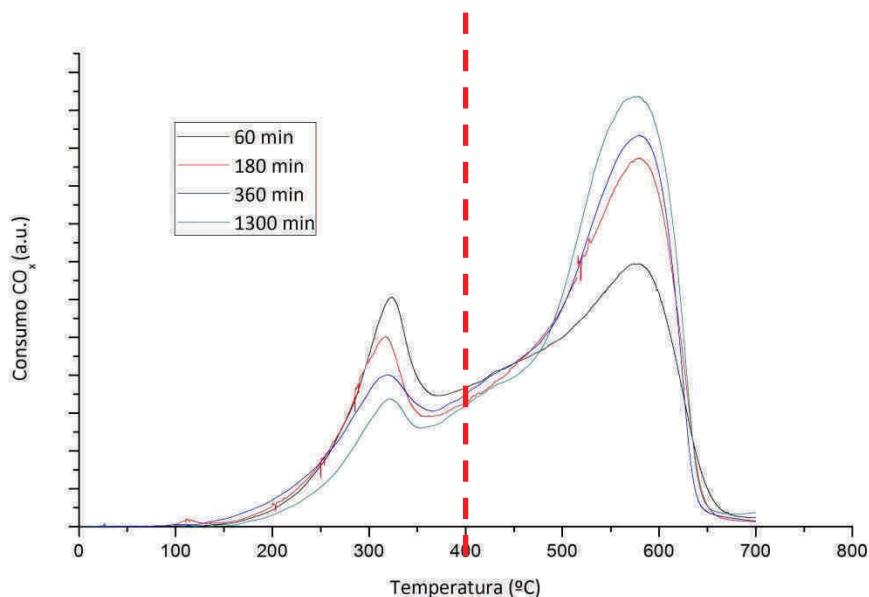


Figura 17. Oxidación de temperatura programada (TPO) de los diferentes puntos temporales.

En la Figura 17 se muestra los diversos perfiles de oxidación para cada uno de los puntos temporales. Se puede apreciar un incremento en el área de la curva, el cual corresponde a un incremento en la cantidad de coque presente en la muestra. Para el cálculo de la cantidad de coque presente en muestra se utilizó sólo el área de la curva a más de 400°C, correspondiente al coque de alta temperatura.

Con la calibración del TPO y el cálculo del área bajo la curva mediante el método de los trapezoides, se puede calcular la cantidad de carbón presente en el catalizador. En la figura 18 se compara la evolución de la cantidad de coque con la evolución de la conversión. Se observa que presenta el comportamiento típico de un catalizador utilizado para el hidroprocesado de compuestos aromáticos. Una rápida desactivación debido a una rápida formación de coque, seguida por una desactivación más lenta.

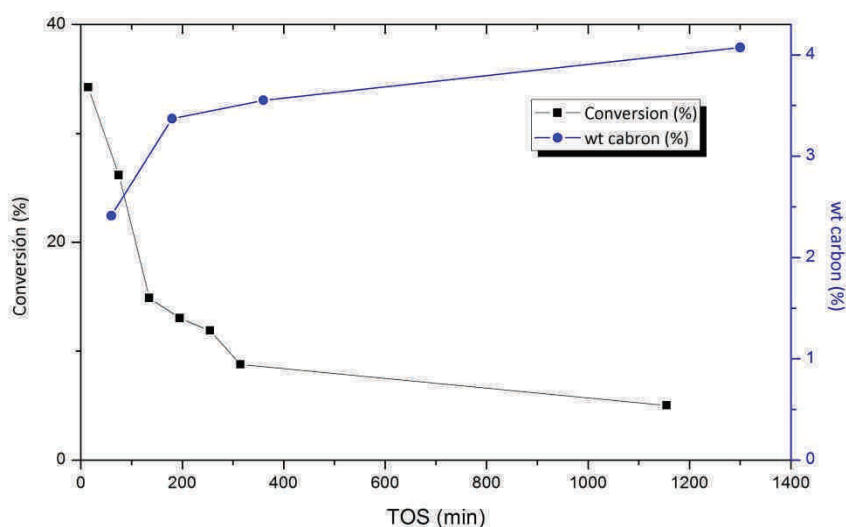


Figura 18. Relación entre la conversión de m-cresol y el porcentaje de coque a lo largo del tiempo.

Además, existe una buena correlación entre la cantidad de carbón presente en el catalizador y la conversión de cada uno de esos puntos como se puede observar en la Figura 19. Todos estos datos llevan a la conclusión de que la causa para la desactivación de los catalizadores bimetálicos utilizados para este proyecto fue la formación de coque.

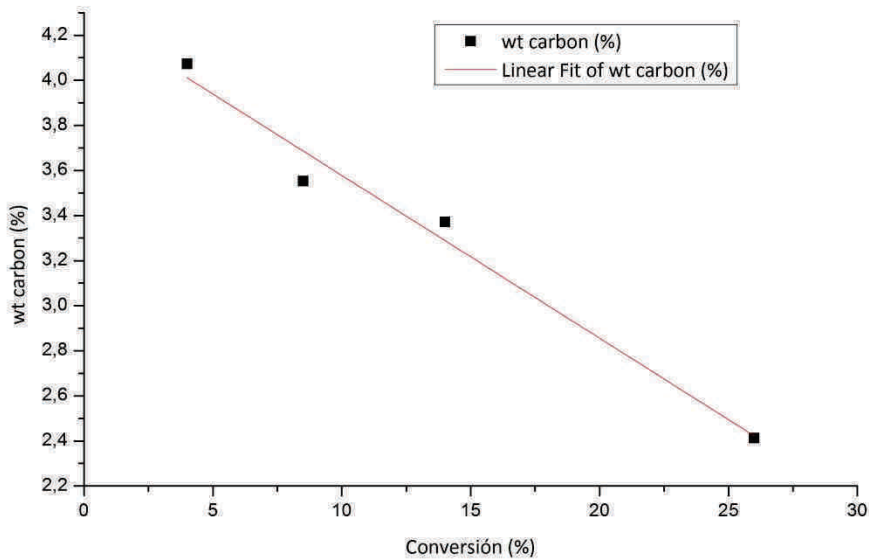
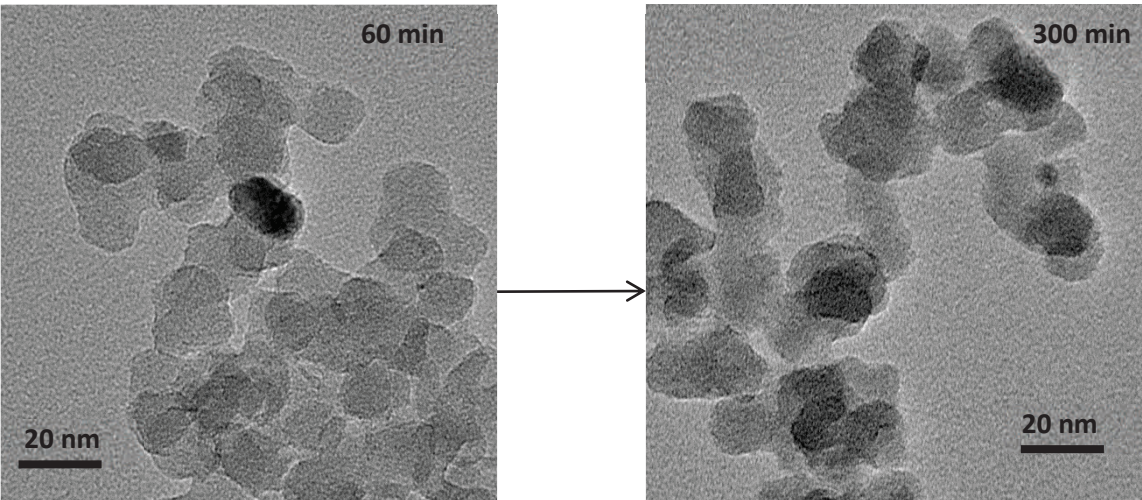


Figura 19. Regresión del porcentaje de carbón frente a la conversión de m-cresol

Por último, se tomaron imágenes con el TEM (Figura 20) de las partículas de catalizador a diversos tiempos de reacción. El depósito de coque sobre las partículas metálicas puede llevar a un incremento en el tamaño de partícula, el cual se puede observar en la figura. Al haber utilizado sílice como soporte, no se diferencia el coque, ya que tiene la misma estructura que la sílice.



Particle size (nm)	Particle size (nm)
15,6±1	17,7±1

Figura 20. Imágenes TEM de las partículas del catalizador FeNi después de la reacción. Análisis del tamaño de partícula.

4. Conclusiones

Las técnicas de caracterización empleadas han podido aclarar las estructuras superficiales formadas en los diferentes catalizadores monometálicos y bimetálicos. Mientras el catalizador Ni presenta un claro pico de reducción del óxido al níquel metálico, el catalizador Fe apenas sufre reducción, eso es debido a la dificultad que existe para reducir el hierro bajo estas condiciones. En cuanto a los catalizadores bimetálicos, se han encontrado dos tipos de estructuras diferentes: aleación Fe-Ni y cristales de óxido de níquel embebidos en los poros de la sílica. El catalizador bimetálico es el que presenta una combinación de estructuras más homogéneas debido al método de co-impregnación; en cambio, otros dos catalizadores bimetálicos preparados por impregnación secuencial muestran un mayor pico de aleación o de níquel cristalino dependiendo del orden. Cuando se aplica el hierro sobre el níquel, sólo encontró aleación, ya que el hierro se puede situar sobre el níquel facilitando su reducción. Cuando se procede a añadir níquel sobre hierro, aunque también se forma aleación, presenta un incremento importante del pico del níquel cristalino.

La actividad y selectividad al compuesto de interés, tolueno, son importantes en el caso de los catalizadores bimetálicos FeNi y Fe@Ni cuando se utilizan grandes cargas de catalizador. Sin embargo, se observa una desactivación muy rápida. Un estudio por TPO desveló que esta desactivación se debe a la formación de coque, por lo que se trata de un proceso reversible que no impide su uso industrial.

Se confirmó la influencia del tautómero inestable del m-cresol y cómo, dependiendo de los metales alojados en la superficie, se puede producir una hidrogenación del enlace C=O o del C=C. Gracias a los experimentos en los que se usa 3-metilciclohexanol como alimentación se pudo descartar un proceso de HYD en el que intervenga una deshidratación del alcohol. Debido a que una DDO requiere de una gran energía, la ruta de reacción del tautómero es la única vía plausible para la conversión del tolueno.

Con el análisis de la distribución de producto se pudo concluir qué estructuras superficiales llevan a cada uno de los diversos procesos. La presencia de la aleación Fe-Ni permite la hidrogenación del enlace C=O debido a la afinidad del metal por este enlace, seguido de una rápida deshidratación debida a razones de estabilidad aromática. El níquel, en cambio, se fija a los enlaces C=C del anillo aromático obteniéndose la cetona como producto principal.

5. Bibliografía

1. International Energy Agency. World Energy Outlook 2013. (2013).
2. Shahriar Shafiee, E. T. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* **37**, 181–189 (2009).
3. Huber, G. W., Iborra, S. & Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **106**, 4044–4098 (2006).
4. Robert D. Perlack, Lynn L. Wright, Anthony F. Turhollow & Robin L. Graham. Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry the technical feasibility of a billion-ton annual supply. *US Dep. Energy* (2005).
5. EU-Commission. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of Biofuels or other renewable Fuels for Transport.
6. Alonso, D. M., Bond, J. Q. & Dumesic, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem.* **12**, 1493–1513 (2010).
7. Hicks, J. C. Advances in C–O Bond Transformations in Lignin-Derived Compounds for Biofuels Production. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2280–2287 (2011).
8. Resasco, D. E. What Should We Demand from the Catalysts Responsible for Upgrading Biomass Pyrolysis Oil? *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2294–2295 (2011).
9. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G. & Jensen, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal. Gen.* **407**, 1–19 (2011).
10. Mohan, D., Pittman, Charles U. & Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels* **20**, 848–889 (2006).
11. Pham, T. N., Shi, D. & Resasco, D. E. Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase. *Appl. Catal. B Environ.* **145**, 10–23 (2014).
12. Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A. & Ptasinski, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass Bioenergy* **35**, 3748–3762 (2011).
13. Prins, M. J., Ptasinski, K. J. & Janssen, F. J. J. G. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy* **31**, 3458–3470 (2006).
14. De Wild, P. J., Uil, H. d., Reith, J. H., Kiel, J. H. A. & Heeres, H. J. Biomass valorisation by staged degasification. A new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **85**, 124–133 (2009).
15. Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. Gen.* **199**, 147–190 (2000).
16. Newman, C. *et al.* Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **477**, 64–74 (2014).
17. Laskar, D. D., Tucker, M. P., Chen, X., Helms, G. L. & Yang, B. Noble-metal catalyzed hydrodeoxygenation of biomass-derived lignin to aromatic hydrocarbons. *Green Chem.* **16**, 897–910 (2014).
18. Bie, Y., Gutierrez, A., Viljava, T. R., Kanervo, J. M. & Lehtonen, J. Hydrodeoxygenation of methyl heptanoate over noble metal catalysts: Catalyst screening and reaction network. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 11544–11551 (2013).
19. Cho, A., Shin, J., Takagaki, A., Kikuchi, R. & Oyama, S. T. Ligand and Ensemble Effects in Bimetallic NiFe Phosphide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of 2-Methyltetrahydrofuran. *Top. Catal.* **55**, 969–980 (2012).
20. Ausavasukhi, A., Huang, Y., To, A. T., Sooknoi, T. & Resasco, D. E. Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts. *J. Catal.* **290**, 90–100 (2012).

21. Ausavasukhi, A., Sooknoi, T. & Resasco, D. E. Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite. *J. Catal.* **268**, 68–78 (2009).
22. Sitthisa, S., An, W. & Resasco, D. E. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiFe bimetallic catalysts. *J. Catal.* **284**, 90–101 (2011).
23. Nie, L. *et al.* Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni–Fe catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* doi:10.1016/j.molcata.2013.09.029
24. Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A. A., Li, X. & Lercher, J. A. Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY® Ni and Nafion/SiO₂ catalysts. *Chem. Commun.* **46**, 412–414 (2010).
25. Zhao, C., Kasakov, S., He, J. & Lercher, J. A. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation. *J. Catal.* **296**, 12–23 (2012).
26. Foster, A. J., Do, P. T. M. & Lobo, R. F. The Synergy of the Support Acid Function and the Metal Function in the Catalytic Hydrodeoxygenation of m-Cresol. *Top. Catal.* **55**, 118–128 (2012).
27. Zanuttini, M. S., Lago, C. D., Querini, C. A. & Peralta, M. A. Deoxygenation of m-cresol on Pt/γ-Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today* **213**, 9–17 (2013).
28. Odebunmi, E. O. & Ollis, D. F. Catalytic hydrodeoxygenation: I. Conversions of o-, p-, and m-cresols. *J. Catal.* **80**, 56–64 (1983).
29. Ermakova, M. A. & Ermakov, D. Y. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. *Catal. Today* **77**, 225–235 (2002).
30. Szekely, J., Lin, C. I. & Sohn, H. Y. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-V an experimental study of the reduction of porous nickel-oxide pellets with hydrogen. *Chem. Eng. Sci.* **28**, 1975–1989 (1973).
31. Unmuth, E. E., Schwartz, L. H. & Butt, J. B. Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts: I. Oxidation-reduction studies of the Fe–Ni system. *J. Catal.* **61**, 242–255 (1980).
32. Ishihara, T., Eguchi, K. & Arai, H. Hydrogenation of carbon monoxide over SiO₂-supported FeCo, CoNi and NiFe bimetallic catalysts. *Appl. Catal.* **30**, 225–238 (1987).
33. Jung, H. & Thomson, W. J. Reduction/oxidation of a high loading iron oxide catalyst. *J. Catal.* **128**, 218–230 (1991).
34. Kustov, A. L. *et al.* CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization. *Appl. Catal. Gen.* **320**, 98–104 (2007).
35. Mile, B., Stirling, D., Zammitt, M. A., Lovell, A. & Webb, M. TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts. *J. Mol. Catal.* **62**, 179–198 (1990).
36. Boudart, M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **95**, 661–666 (1995).
37. Bergeret, G. & Gallezot, P. in *Handb. Heterog. Catal.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). at <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527610044.hetcat0038/abstract>>
38. Connell, G. & Dumesic, J. A. The generation of Brønsted and Lewis acid sites on the surface of silica by addition of dopant cations. *J. Catal.* **105**, 285–298 (1987).
39. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. at <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527610044>>
40. J. A. Moulijn, A. E. van D. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Appl. Catal. Gen.* 3–16 (2001). doi:10.1016/S0926-860X(00)00842-5
41. Chen, K., Xue, Z., Liu, H., Guo, A. & Wang, Z. A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology. *Fuel* **113**, 274–279 (2013).
42. Sánchez, B., Gross, M. S., Costa, B. D. & Querini, C. A. Coke analysis by temperature-programmed oxidation: Morphology characterization. *Appl. Catal. Gen.* **364**, 35–41 (2009).

