

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**DESOXIGENACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y OLEAGINOSA
MEDIANTE CATALIZADORES BASADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO**

TESIS DOCTORAL

ELBA OCHOA BERNAD

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO
AMBIENTE**

2020



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**DESOXIGENACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y OLEAGINOSA
MEDIANTE CATALIZADORES BASADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO**

TESIS DOCTORAL

ELBA OCHOA BERNAD

MEMORIA

Presentada por Elba Ochoa Bernad en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente para optar al grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza.

Zaragoza, a 11 de diciembre de 2020

Los doctores **Dña. Isabel Suelves Laiglesia** y **D. José Luis Pinilla Ibarz**, Investigadora Científica y Científico Titular, respectivamente, del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada;

“DESOXIGENACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y OLEAGINOSA MEDIANTE CATALIZADORES BASADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO”

Corresponde al trabajo realizado por la Ingeniera Química **Dña. Elba Ochoa Bernad** en el citado centro, de acuerdo al Proyecto de Tesis aprobado por el Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza con fecha a 11 de diciembre de 2020 como compendio de publicaciones para optar al grado de doctor en Ingeniería Química.

Y para que así conste, firman este certificado en

Zaragoza, a 11 de diciembre de 2020

SUELVES
LAIGLESIA
M.ISABEL -
DNI
18029243A

Firmado digitalmente por
SUELVES
LAIGLESIA
M.ISABEL - DNI
18029243A
Fecha: 2020.12.11
15:23:47 +01'00'

PINILLA
IBARZ JOSE
LUIS - DNI
25175954Q

Firmado digitalmente
por PINILLA IBARZ
JOSE LUIS - DNI
25175954Q
Fecha: 2020.12.11
14:33:04 +01'00'

Fdo: Dra. Dña. Isabel Suelves Laiglesia

Fdo: Dr. D. José Luis Pinilla Ibarz

Agradecimientos

A los doctores Dña. Isabel Suelves y D. José Luis Pinilla, por la dirección y dedicación prestadas durante la realización de esta Tesis y por la ayuda recibida para poder presentar esta tesis como mención internacional. A la Dr. María Jesús Lázaro por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo en el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica. A los directores Dr. Luis de Diego y a Dña. Isabel Suelves, por permitirme realizar los estudios de doctorado en las instalaciones del centro. Al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación de esta Tesis a través del subprograma de Formación de Personal Investigador. Al Profesor Harry Bitter por su ayuda y recibimiento en el departamento de “*Biobased Chemistry and Technology*” de la Universidad de Wageningen (*Wageningen University and Research*). Gracias a él aprendí mucho y tuve la oportunidad de conocer gente muy especial.

Al personal del Instituto de Carboquímica, investigadores administración, conserjería, gerencia, mantenimiento, informática y limpieza. Y una mención especial al servicio de análisis del instituto por su paciencia, competencia, dedicación y amabilidad. En concreto a Isafas Fernández que me ha enseñado y ayudado mucho más de lo que podría imaginar siempre con una sonrisa. Y, por supuesto, a Amalia cuya sabiduría y apoyo me ayudaron durante todos los días de mi Tesis.

A los compañeros que conviven y convivieron conmigo en todos los edificios del Instituto, pero sobre todo a mis compañeros de despacho Anabel, Esther y Jesús; a los que han pasado horas y horas en las naves conmigo Antón, Iñaki, Jorge, José y Sergio; a los que siempre estaban allí para cualquier cosa Alberto, Bea, Chus, Cinthia, Clara, David, Daniel, Domingo, Eduardo, Giovanni, Isabel, Iván, Javi, José Manuel, José Miguel, Laura (las tres), Melani, Miguel Ángel, Nicolas, Olga, Oscar, Patri y Sandra espero no dejarme a nadie. A Javier Remón por haberme enseñado y apoyado estos últimos años de mi Tesis. A mis amigos de siempre, a esos no los enumero porque no se lo van a leer, y ellos ya saben perfectamente lo agradecida que estoy con ellos. A mi familia y en especial mis padres, mis suegros y mi marido.

A todos los que he conocido, ya que de una manera u otra todos me habéis, sin saberlo, apoyado incondicionalmente.

Resumen

La creciente preocupación mundial por el incremento exponencial en el consumo global de energía y la consecuente necesidad de reducción en el consumo de materias primas de origen fósil, así como el control de las emisiones de dióxido de carbono, ha impulsado la búsqueda de fuentes alternativas para la producción económica, eficiente y sostenible de energía, combustibles y productos químicos. De esta necesidad, nace el concepto de biorrefinería entendido como el procesamiento de la biomasa de manera sostenible, con el fin de producir compuestos de valor añadido y/o energía. En concreto, los procesos químicos empleados en las biorrefinerías de segunda generación aún están en desarrollo y la catálisis puede jugar un papel significativo en el desarrollo de procesos de aprovechamiento de recursos biomásicos.

El objetivo principal de la Tesis Doctoral es el desarrollo de catalizadores soportados en nanoestructuras de carbono para su uso en procesos catalíticos en biorrefinería, que permitan la conversión de biomasa en biocombustibles o productos químicos de valor añadido. En concreto, se han desarrollado catalizadores para el aprovechamiento tanto de biomasa lignocelulósica como oleaginosa mediante procesos de desoxigenación. El primer proceso de conversión estudiado es la hidrodeshidrogenación de guayacol, un compuesto modelo representativo de las moléculas presentes en los líquidos de pirólisis de biomasa. Para ello se desarrollaron catalizadores de carburo de molibdeno soportados en materiales de carbono nanoestructurados. El segundo, se centra en la desoxigenación de ácidos grasos empleando ácido esteárico como compuesto modelo representativo de biomasa oleaginosa, usando tanto catalizadores de Mo_2C dopados con Ce como catalizadores basados en Pd inmovilizado.

Para ambos procesos se han sintetizado los nanomateriales de carbono que se van a emplear como soporte de los catalizadores ya sea nanofibras, nanotubos y/o óxidos de grafeno reducido. Los nanomateriales filamentosos de carbono (nanofibras y nanotubos) fueron obtenidos por descomposición catalítica de metano en un reactor rotatorio empleando catalizadores basados en níquel para la obtención de las nanofibras y basados en hierro para la obtención de los nanotubos. Posteriormente, se llevaron a cabo modificaciones superficiales mediante oxidaciones ácidas de dichos materiales, con el objetivo de mejorar sus propiedades. Los óxidos de grafeno fueron sintetizados a partir de la apertura de nanotubos de carbono empleando el método de Hummers modificado y posteriormente el óxido de grafeno se redujo mediante una ruta hidrotermal.

Para la hidrodeshidrogenación de guayacol, los catalizadores preparados se sintetizaron empleando un método en dos etapas: la primera, la impregnación del precursor de molibdeno en el material carbonoso y la segunda etapa, la carborreducción que transforma el precursor en carburo.

Se evaluaron diferentes parámetros en la síntesis del catalizador tanto en la primera como en la segunda etapa mediante la evaluación de su actividad catalítica. En un principio, se estudió la influencia del soporte carbonoso. De entre todos los materiales estudiados (nanofibras y nanotubos de carbono, óxido de grafeno reducido y carbón activado comercial) destacan los resultados de la actividad catalítica de las nanofibras debido a su alta estabilidad térmica. Este soporte sufre una menor gasificación a elevadas temperaturas y promueve la formación de la fase activa de carburo. A continuación, empleando las nanofibras como soporte de Mo_2C se estudiaron las variables más determinantes en el proceso de carborreducción: temperatura, rampa y tiempo. Temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ junto a rampas de calentamiento suaves aumentaron el contenido de la fase carburo y el tamaño de cristal, lo que resultó en un aumento de la actividad catalítica. El tiempo de reacción dio lugar a tasas de gasificación importantes a partir de las 6 h; y aunque con los catalizadores carborreducidos empleando largos periodos de tiempo, se obtenían mayores conversiones, éstos mostraban bajos rendimientos por gramo de Mo. Por ende, los catalizadores carborreducidos a tiempos menores de 2 h mostraron mejores tasas de formación a productos como el fenol o el ciclohexano/benceno lo que acentúa la ventaja de emplear cortos tiempos de carborreducción en la síntesis del Mo_2C . También se ha estudiado la influencia del método de impregnación. Para ello se han probado diferentes vías de síntesis (impregnación vía seca, síntesis hidrotermal y síntesis hidrotermal modificada con etilenglicol) en nanofibras con distintos grados de oxidación (tratamiento con HCl, tratamiento con HCl y HNO_3 , y tratamiento térmico con N_2 después de la oxidación con HCl y HNO_3). Cuando se emplean rutas hidrotermales para la impregnación del catalizador, la ausencia de centros ácidos en el soporte favorece la incorporación del Mo al soporte. Además, la ruta hidrotermal es una técnica que promueve una mayor dispersión de la fase activa, lo que favorece la conversión y la eficiencia a productos desoxigenados. Por último, se realizó un estudio paramétrico de las condiciones de hidredesoxigenación para uno de los catalizadores más prometedores. Se observó un aumento de conversión y eficiencia al aumentar la carga y la cantidad de H_2 ; este aumento dependía del volumen de la reacción, ya que se producían variaciones más pronunciadas para un volumen pequeño que para un volumen grande. La temperatura ejerció un efecto promotor cinético junto con una influencia inhibitoria termodinámica, debido a que, a altas temperaturas, algunas de las reacciones involucradas no se ven favorecidas termodinámicamente.

Para la desoxigenación de ácidos grasos se emplearon dos tipos de catalizadores dependiendo del proceso. En el caso de la hidredesoxigenación se emplearon catalizadores basados en Mo_2C dopados con Ce soportado en nanofibras, mientras que en el caso de la descarbonilación se inmovilizó un complejo basado en Pd sobre las nanofibras de carbono.

En lo relativo a la modificación de Ce del catalizador basado en Mo_2C , se siguieron distintos procedimientos: post-impregnación, impregnaciones sucesivas y co-impregnación. También se

realizó un estudio comparativo de este material con el Mo₂C de partida. En todos los casos la incorporación del Ce al catalizador supuso una mejora en la actividad catalítica. Los catalizadores preparados mediante el método de co-impregnación, presentaban cristales de Mo₂C dispersos en la superficie de la nanofibra de carbono, lo que resultó en una mejora sustancial de sus propiedades catalíticas tanto en la conversión como en el rendimiento de la hidroximetilación de ácido esteárico.

En lo relativo a la descarboxilación de ácidos grasos, para la inmovilización del complejo de Pd sobre las nanofibras, en primer lugar, se sintetizó un complejo caracterizado como di- μ -cloro-bis[antranilato de paladio(II)]. Este complejo se dispersó mediante impregnación vía seca empleando dos disolventes (etanol y dimetilformamida) sobre nanofibras de carbono tratadas con cloruro de tionilo. Cuando se comparó la actividad catalítica de estos materiales en la descarboxilación de ácido esteárico con un catalizador homogéneo (PdCl₂), el Pd inmovilizado mediante dimetilformamida presentaba una mayor eficiencia y una alta selectividad al compuesto deseado (α -olefina 1-heptadeceno). Esta mejora se debió principalmente a una buena dispersión del complejo, ya que al estar el Pd inmovilizado como partículas subnanométricas, éstas exhiben una alta superficie activa accesible a los reactantes. También se realizó la caracterización del catalizador post-mortem y un ensayo de reciclabilidad, evidenciando ambos estudios la alta estabilidad del catalizador.

Summary

The global concern about the exponential increase in global energy consumption and the need to reduce the consumption of fossil raw materials and to control carbon dioxide emissions, has driven to the search for alternative sources for the economical, efficient and sustainable production of energy, fuels and chemicals. In this context, the concept of biorefinery emerges as the processing of biomass in a sustainable way, in order to produce high added value compounds and/or energy. Specifically, the chemical processes used in second-generation biorefineries are still under development and catalysis can play a significant role in the development of processes for the use of biomass resources.

The main objective of the Doctoral Thesis is the development of catalysts supported on carbon nanostructures for its use in biorefinery catalytic processes, which would allow the conversion of biomass into biofuels or added value chemical products. Specifically, catalysts have been developed for the conversion of both lignocellulosic and oleaginous biomass through deoxygenation processes. The first conversion process studied is the hydrodeoxygenation of guaiacol, a representative model compound of the molecules present in biomass pyrolysis liquids. For this study, molybdenum carbide catalysts supported on nanostructured carbon materials were developed. The second process focuses on the deoxygenation of fatty acids, using stearic acid as a representative model compound of oleaginous biomass, using both Ce-modified Mo₂C catalysts and immobilized Pd-based catalysts.

For both processes, the carbon nanomaterials that will be used as catalysts support, either nanofibers, nanotubes and/or reduced graphene oxides, have been synthesized. Filamentous carbon nanomaterials (nanofibers and nanotubes) were obtained by catalytic decomposition of methane in a rotary reactor, using nickel-based catalysts to obtain nanofibers and iron-based catalysts to obtain nanotubes. Subsequently, surface modifications by acid oxidation of these materials were carried out to improve their properties. Graphene oxide was synthesized from the opening of carbon nanotubes using the modified Hummers method and it was subsequently reduced by a hydrothermal route.

For guaiacol hydrodeoxygenation, the catalysts were synthesized using a two-stage method: the first step was the impregnation of the molybdenum precursor in the carbonaceous material and the second, the carboreduction that transforms the precursor into the carbide phase. In both synthesis stages, different parameters were evaluated by monitoring the catalysts activity. First, the influence of the carbonaceous support was studied. Among all the materials tested (carbon nanofibers and nanotubes, reduced graphene oxide and commercial activated carbon), the results of the catalytic activity of nanofibers stand out due to their high thermal stability. This support

undergoes the lesser extent of gasification at high temperatures and promotes the formation of the active carbide phase. Then, using the nanofibers as Mo₂C support, the most important variables in the carboreduction process were studied: temperature, heating rate and time.

Temperatures above 700 °C together with slow heating rates increased the content of the carbide phase and the crystal size, which resulted in an increase in catalytic activity. The reaction time gave rise to significant gasification rates from 6 h; and although the highest conversions were obtained with the catalysts prepared using longer times, they showed low yields per gram of Mo. Therefore, the catalysts prepared using carburization times lower than 2 h showed better rates of products formation (such as phenol or cyclohexane/benzene) which points out to the advantage of using shorter carburization times in the synthesis of Mo₂C.

The influence of the impregnation method has also been studied. Different synthesis routes have been tested (dry impregnation, hydrothermal synthesis and hydrothermal synthesis modified with ethylene glycol) in nanofibers with different degrees of oxidation (HCl, treatment, HCl and HNO₃ treatment, and thermal treatment with N₂ after oxidation. with HCl and HNO₃). When hydrothermal routes are used for the impregnation of the catalyst, the absence of acid centres in the support favours the incorporation of Mo to the support.

Besides, using the hydrothermal route a greater dispersion of the active phase is promoted, which favours the conversion and the efficiency to deoxygenated products. Finally, a parametric study of the hydrodeoxygenation conditions was carried out for one of the most promising catalysts. An increase in conversion and efficiency was observed as the catalyst load and the amount of H₂ increased; this increase depended on the reaction volume, since more significant variations were observed for a small volume than for a large one. Temperature had a kinetic promoting effect together with a thermodynamic inhibitory influence, because, at high temperatures, some of the reactions involved are not thermodynamically favoured.

For fatty acids deoxygenation, two types of catalysts were used, depending on the process studied. In the case of the hydrodeoxygenation, a catalysts based on Mo₂C modified with Ce supported on nanofibers was used, while in the case of the decarbonylation a complex based on Pd was immobilized on the carbon nanofibers.

Regarding the modification of the catalyst based on Mo₂C with Ce for the HDO reaction, different preparation methods were studied: post-impregnation, successive impregnations and co-impregnation. A comparative study of the modified catalysts with the starting Mo₂C was also carried out. The introduction of Ce modified the electronic structure of β-Mo₂C and so, the conversion was largely improved for a Ce loading of 1.5% m/m. All prepared catalysts promote the formation of hydrodeoxygenation products rather than decarboxylation products, showing an improvement in the selectivity to the desired compound, n-octadecane.

The decarbonylation of fatty acid was carried out by studying the immobilization of the Pd complex on the nanofibers. First, a complex, di- μ -chloro-bis [palladium (II) anthranilate], was synthesized. This complex was dispersed by dry impregnation using two solvents (ethanol and dimethylformamide) on carbon nanofibers treated with thionyl chloride. When the catalytic activity of these materials in the decarbonylation of stearic acid was compared with a homogeneous catalyst (PdCl₂), the DMF immobilized Pd had a higher efficiency and a high selectivity to the desired compound (α -olefin 1-heptadecene). This improvement was mainly due to a good dispersion of the complex, as the Pd was immobilized as subnanometric particles that exhibit a high active, accessible to the reactants surface. Characterization of the post-mortem catalyst and a recyclability test were also carried out, both studies showing the high stability of the catalyst.

Lista de publicaciones

La presente Tesis Doctoral, que lleva por título “**DESOXIGENACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y OLEAGINOSA MEDIANTE CATALIZADORES BASADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO**” realizada por Dña. **Elba Ochoa Bernad** y dirigida por la Dra. Dña. Isabel Suelves Laiglesia y el Dr. D. José Luis Pinilla Ibarz, se presenta en la modalidad de **compendio de publicaciones**.

Los artículos que constituyen el compendio son las siguientes publicaciones, que han sido referidas empleando la numeración romana a lo largo de la memoria. Asimismo, se incluyen otras publicaciones enviadas o en preparación que también han sido consideradas en la estructura de la Tesis.

[I] Ochoa E., Torres D., Pinilla J. L. y Suelves I. Nanostructured Carbon Material Effect on the Synthesis of Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Guaiacol Hydrodeoxygenation. *Energies* (13), 5, 1189. **2020**.

<https://doi:10.3390/en13051189>

[II] Ochoa E., Torres D., Moreira R., Pinilla J. L. y Suelves I. Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process. *Applied Catalysis B: Environmental* (239) 463-474. **2018**.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.043>

[III] Ochoa E., Torres D., Pinilla J. L. y Suelves I. Influence of carburization time on the activity of Mo₂C/CNF catalysts for the HDO of guaiacol. *Catalysis Today* (357) 24-247. **2019**.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030>

[IV] Ochoa E., Torres D., Pinilla J. L. y Suelves I. Hydrothermal synthesis of carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. En revision, 2020.

[V] Remón J., Ochoa E., Foguet C., Pinilla J.L. y Suelves I. Towards a sustainable bio-fuels production from lignocellulosic bio-oils: Influence of operating conditions on the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst. *Fuel Processing Technology* (191) 11-120, **2019**.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.008>

[VI] Stearic Acid deoxygenation over Mo₂C/CNF doped with CeO₂. En preparación.

[VII] Ochoa E., Henao W., Fuertes S., Torres D., van Haasterecht T., Scott E., Bitter H., Pinilla J.L. y Suelves I. Synthesis and characterization of atomically dispersed palladium on carbon nanofibers catalysts for the selective decarbonylation of stearic acid to the 1-heptadecene α -olefin. *Catalysis Science and Technology* (10) 9, 2970-2985, **2020**.

<https://doi:10.1039/D0CY00322K>

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
<hr/>	
1.1 Antecedentes generales	2
1.1 Biorrefinerías de segunda generación	4
1.1.1 Biorrefinerías de segunda generación basadas en residuos lignocelulósicos	5
1.1.2 Biorrefinerías de segunda generación basadas en residuos oleaginosos.....	7
1.2 Desarrollo de catalizadores para biorrefinerías: materiales de carbono	10
1.2.1 Nanoestructuras de carbono: clasificación y obtención.....	12
1.2.2 Catalizadores heterogéneos soportados en nanoestructuras de carbono	15
1.3 Estructura y Objetivos de la Tesis Doctoral	17
1.3.1 Marco de la Tesis Doctoral.....	17
1.3.2 Estructura de la Tesis Doctoral.....	17
1.3.3 Objetivos.....	18
Capítulo 2 HIDRODESOXIGENACIÓN DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA SU USO COMO COMBUSTIBLE MEDIANTE CATALIZADORES BASADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO	21
<hr/>	
2.1 Estado del arte	22
2.2 Metodología experimental	26
2.2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores basados en Mo ₂ C/NMC	26
2.2.1.1 Obtención de nanofibras de carbono mediante descomposición catalítica de biogás	26
2.2.1.2 Obtención de nanotubos de carbono mediante descomposición catalítica de metano	27
2.2.1.3 Obtención de óxidos de grafeno reducido a partir de nanotubos de carbono	27
2.2.1.4 Impregnación del precursor de molibdeno en los nanomateriales de carbono (NMC)	29
2.2.1.5 Carborreducción con hidrógeno para la obtención de catalizadores basados en Mo ₂ C	30
2.2.1.6 Hidrodesoxigenación catalítica de guayacol sobre catalizadores basados en Mo ₂ C/NMC	31
2.2.1.7 Técnicas de caracterización	34

2.3 Resultados y discusión	39
2.3.1 Influencia del soporte en la carborreducción de catalizadores Mo₂C/NMC	39
2.3.1.1 Propiedades y caracterización de los NMC	39
2.3.1.2 Estudio de la carborreducción soportes impregnados con AHM	41
2.3.1.3 Caracterización de los catalizadores preparados mediante CHR	44
2.3.1.4 Comportamiento catalítico de los Mo ₂ C/NMC	48
2.3.2 Estudio de los parámetros de carborreducción en los catalizadores Mo₂C/CNF	53
2.3.2.1 Influencia de la temperatura de carborreducción	53
2.3.2.2 Influencia de la rampa de calentamiento en la carborreducción.....	59
2.3.2.3 Influencia del tiempo de carborreducción	63
2.3.3. Influencia del método de impregnación de los catalizadores Mo₂C/CNF.....	70
2.3.3.1 Caracterización del soporte CNF antes y después de los tratamientos oxidativos.....	71
2.3.3.2 Efecto del pretatamiento de la CNF en la interacción precursor-soporte	72
2.3.3.3 Caracterización de Mo ₂ C/CNF _{HCl} preparados siguiendo distintas rutas de síntesis.....	74
2.3.3.4 Comportamiento catalítico de los Mo ₂ C/CNF _{HCl} en la HDO de guayacol	78
2.3.4 Estudio paramétrico de las condiciones de HDO usando Mo₂C/CNF	81
2.3.4.1 Efecto de la masa de catalizador	81
2.3.4.2 Efecto de la presión de H ₂	83
2.3.4.3 Efecto de la temperatura	85
2.3.4.4 Efecto de la ratio H ₂ /guayacol a distintas presiones H ₂ y volúmenes	86
2.4 Conclusiones	89
Capítulo 3 DESOXIGENACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS PROVENIENTES DE BIOMASA OLEAGINOSA UTILIZANDO CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO	91
<hr/>	
3.1 Estado del arte	92
3.1.1 Hidrodesoxigenación de ácidos grasos	93
3.1.2 Descarbonilación de ácidos grasos	96
3.2 HDO de ácidos grasos	98
3.2.1 Metodología experimental.....	98

3.2.1.1 Síntesis de Mo ₂ C/CNF dopados con Ce	98
3.2.1.2 HDO de ácido esteárico utilizando catalizadores de Mo ₂ C/CNF dopados con Ce	100
3.2.1.3 Caracterización de materiales	102
3.2.2 Resultados y discusión.....	102
3.2.2.1 Efecto del método de síntesis en los catalizadores Mo ₂ C/CNF dopados con CeO ₂	102
3.2.2.2 HDO de ácido esteárico con catalizadores Mo ₂ C/CNF dopados con Ce	106
3.2.2.3 Influencia de la carga de Ce en los catalizadores preparados mediante el método de co-impregnación.....	109
3.2.2.4 HDO de ácido esteárico utilizando catalizadores Mo ₂ C/CNF dopados con distintas cargas de Ce preparados mediante co-impregnación	112
3.3 Descarbonilación de ácidos grasos.....	115
3.3.1 Metodología experimental.....	115
3.3.1.1 Funcionalización, inmovilización y síntesis del complejo de Pd ₂ (An) ₂ Cl ₂	115
3.3.1.2 Ensayos de descarbonilación de ácido esteárico.....	116
3.3.1.3 Caracterización de materiales	118
3.3.2 Resultados y discusión.....	118
3.3.2.1 Caracterización de los catalizadores basados en complejos de Pd inmovilizados en CNF.	119
3.3.2.2 Actividad de los catalizadores AnPd/CNF en la descarbonilación de AS	123
3.3.2.3 Ensayos de reciclabilidad y caracterización del catalizador post-mortem	126
3.4 Conclusiones	130
CONCLUSIONES FINALES	138
CONCLUSIONS.....	137
REFERENCIAS	140

LISTA DE ABREVIATURAS

AC= *Activated carbon*, carbón activado.

BTU= *British Thermal Unit*, unidad térmica británica.

CB= *Carbon black*, negro de carbono.

CHR= *Carbo Hydrogen Reduction*, carborreducción con hidrógeno.

CNF= *Carbon nanofiber*, nanofibras de carbono.

CNT= *Carbon nanotubes*, nanotubos de carbono.

CVD= *Chemical Vapor Deposition*, deposición química por vapor.

DI= *Dry impregnation*, impregnación llevada a cabo mediante vía seca.

EA= *Elemental análisis*, Análisis elemental.

FAEE= *Fatty Acid ethyl Ester*, ester etílicos de ácidos grasos.

FAME= *Fatty Acid Methyl Ester*, ester metílico de ácidos grasos.

FCC= *Fluid catalytic cracking*, craqueo catalítico en lecho fluidizado

GO/rGO= *Graphene oxide y reduced graphene oxide*, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

HAADF= *High Angle Annular Dark Field*, Gran angular en campo oscuro.

HDO= Hidrodesoxigenación.

HT= Hidrotermal.

ICP-OES= *Inductively coupled plasam optical emission spectroscopy*, Plasma de acoplamiento inductivo junto a un espectrómetro de emisión óptico.

IEA= *International Energy Agency*, Agencia Internacional de la Energía.

IUPAC= *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada.

LAO = *Linear Alfa Olefin*, alfa olefina lineal.

NMC= *Nano carbon materials*, materiales carbonosos con una estructura nano en alguna de sus longitudes.

PCS= Poder Calorífico Superior.

STEM= *Scanning transmission electron microscopy*, microscopía electrónica de transmisión y barrido.

SWCNT=*Single walled carbon nanotube*, nanotubo de carbono de capa única.

MWCNT=*Multi walled carbon nanotube*, nanotubo de carbono de capas múltiples.

RSP= Rendimiento específico a un producto.

SA=*Stearic Acid*, ácido esteárico

TAG= *Triacylglycerol*, triglicéridos.

TGA= *Thermogravimetric Analysis*, Análisis termogravimétrico.

TPR= *Temperature Program Reduction*, reducción a temperatura programada.

XRD=*X-Ray Diffraction*, Difracción de rayos X

XPS= *X-Ray photoelectron spectrometry*, Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

El consumo de energía y el crecimiento masivo de la población han llevado a un aumento insostenible de las emisiones contaminantes a la atmósfera. Una de las principales fuentes de emisión tiene su origen en la utilización de petróleo como combustible y aunque se están empezando a tomar medidas para mitigar su uso, los combustibles fósiles siguen siendo la fuente de energía primaria de mayor consumo (Roser 2017). Por ello, la mayoría de los países están de acuerdo en la sustitución progresiva de los combustibles fósiles por otros de origen renovable. En concreto, la Unión Europea tiene como objetivo reducir un 80 % las emisiones de gases efecto invernadero en el año 2050 (Union 2018), lo que implica reducir considerablemente el uso de combustibles fósiles.

Una de las alternativas más prometedoras para la sustitución de recursos de origen fósil, para su uso como combustible y como materia prima para la producción de productos químicos, es la biomasa. Por este motivo, en los últimos años se han producido grandes avances en el procesamiento de la biomasa a nivel científico e industrial en plantas denominadas biorrefinerías (Gavrilescu 2014).

Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA) (Bioenergy 2013), el concepto de biorrefinería se define como el procesamiento de manera sostenible de la biomasa con el fin de producir compuestos de valor añadido y/o energía. Este concepto surge de la necesidad de sustituir las refinerías basadas en petróleo, supliendo así la incertidumbre y contaminación que conlleva este recurso finito (Ghatak 2011). Por consiguiente, se puede entender la biorrefinería como los procesos en los cuales se pretende aprovechar al máximo los componentes de la biomasa para producir una amplia gama de productos (Cherubini 2010; Moncada B 2016).

Aunque el concepto de biorrefinería es una adaptación del concepto de refinería, existen grandes diferencias entre ellas (Moncada B 2016). La más destacable es la naturaleza de la materia prima: si bien tanto la biomasa como el petróleo son materias primas ricas en carbono, la primera se obtiene a partir de materias vivas o recientemente vivas, y la segunda se obtiene tras millones de años de biodegradación; en otras palabras, la biomasa es un recurso renovable. También cabe destacar la gran complejidad en el desarrollo, diseño e implementación de las biorrefinerías en comparación con las tecnologías maduras, estudiadas y optimizadas de las refinerías.

A pesar de que las primeras aplicaciones de la biomasa fueron ineficientes, con procesos con una baja conversión de las materias primas en productos de interés y la generación de una elevada cantidad de residuos, durante los últimos años han aflorado numerosas mejoras en este campo, demostrando la capacidad de estos procesos para generar grandes beneficios económicos sin suponer un alto nivel de contaminación (Ghatak 2011; Moncada B 2016). Esto ha llevado a la predicción de que la actual economía basada en el petróleo será gradualmente reemplazada por

una economía basada en la biomasa (Cherubini 2010). No obstante, tanto la implementación como la selección de la materia prima no es un proceso sencillo, pues esta depende de múltiples factores tales como la disponibilidad, la situación política y las características geográficas (Solarte 2016), lo que afecta sustancialmente a los impactos económicos, sociales y ambientales (Naik 2010).

La IEA clasifica las biorrefinerías en función de su grado de desarrollo (avanzado o convencional), del tipo de materia prima (primera, segunda, tercera y cuarta generación) y del tipo de proceso de conversión (físicos, termoquímicos, químicos, biotecnológicos) tal como se muestra en la Figura 1-1 (Botero Gutiérrez 2017).

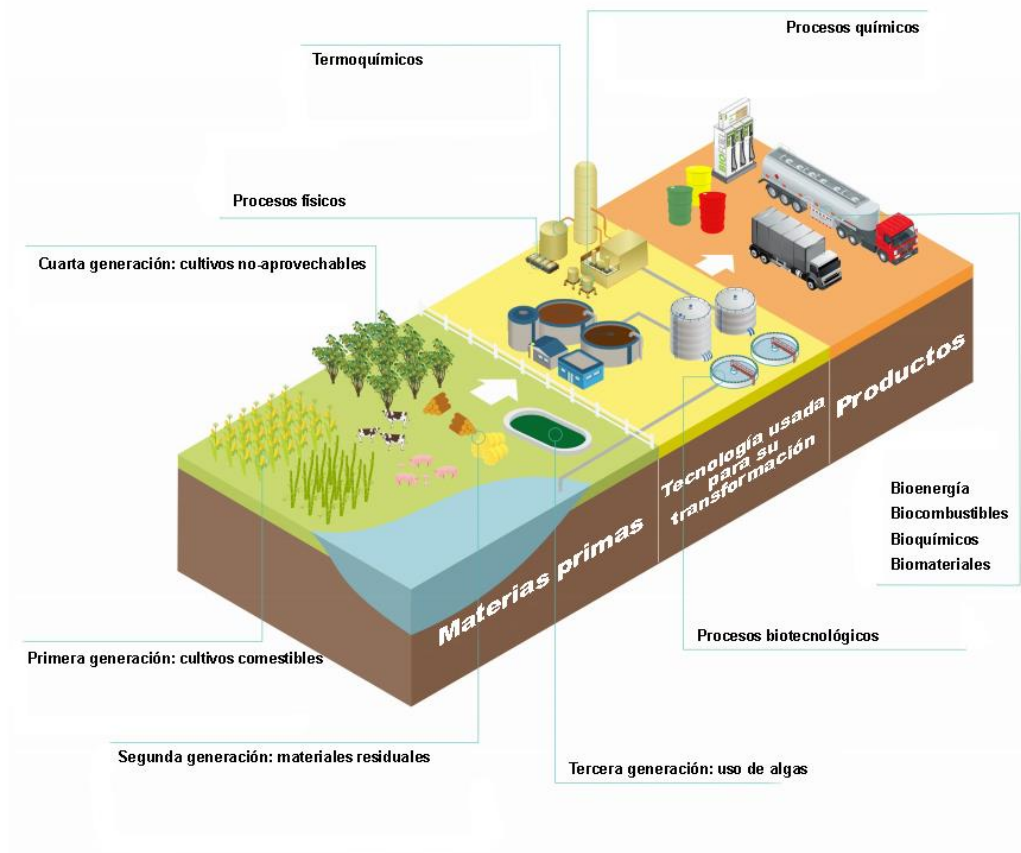


Figura 1-1. Esquema simplificado de la clasificación de las biorrefinerías traducido de (Botero Gutiérrez 2017).

En relación con las materias primas, las biorrefinerías se clasifican en lo que se denominan generaciones. La primera generación comprende la biomasa producida a partir de cultivos comestibles; la segunda generación se basa en los residuos, tanto agroindustriales como de cultivos no comestibles mientras que la tercera generación emplea algas (Botero Gutiérrez 2017). Aunque estas tres generaciones están bien establecidas, la clasificación de las biorrefinerías de cuarta generación presenta ciertas discrepancias. Mientras que algunos autores engloban el procesamiento del dióxido de carbono generado a través de procesos industriales (Mata 2010), otros autores la definen como el procesamiento de los cultivos no comestibles en tierras

marginales sin requisitos de prácticas agrícolas comunes, diferenciándolos de los cultivos no comestibles pertenecientes a la biorrefinería de segunda generación (Moncada B 2016).

Con respecto a las biorrefinerías de primera generación, existen dudas sobre su uso sostenible a largo plazo, ya que pueden amenazar la seguridad alimentaria. Una sobreexplotación podría aumentar el coste de los cultivos comestibles, lo que podría desencadenar una disputa por el agua y la tierra (Moncada B 2016). Por ello, la comunidad científica se está volcando en el desarrollo de las otras generaciones con objeto de presentar a las biorrefinerías como una opción más sostenible.

1.1 Biorrefinerías de segunda generación

Las biorrefinerías de segunda generación se basan en el procesamiento de residuos procedentes de la agroindustria, la agricultura, la silvicultura, así como en las industrias domésticas y de otro tipo, por ejemplo, el aceite de cocina usado (Mathioudakis 2017). Tanto en los países desarrollados como en los países en desarrollo, la eliminación sostenible de los residuos es todavía insuficiente debido a la escasez de presupuestos, infraestructura e instalaciones de mantenimiento (Tozlu 2016). Las altas tasas de generación de residuos orgánicos y su eliminación en vertederos están provocando problemas ambientales, económicos y sociales adversos. Se prevé que para el 2025, los costes asociados a la gestión de residuos sólidos aumentarán de los actuales 205.400 millones a 375.500 millones de dólares anuales (Hoornweg 2012).

Por tanto, el tratamiento eficiente de los residuos es fundamental no sólo desde el punto de vista del saneamiento, sino también debido a los beneficios económicos y ambientales asociados (Rathi, 2006). Estas materias primas proporcionan grandes ventajas a las biorrefinerías debido a su bajo coste (Ghatak 2011), además de mejoras ambientales y el desarrollo de las zonas rurales donde se producen la mayoría de estos residuos (Mata 2010).

Para la producción de biocombustibles a partir de estos recursos biomásicos, existen distintas tecnologías muy prometedoras tales como pirólisis, fermentación, gasificación, digestión anaeróbica, incineración y gasificación por arco de plasma (Naik 2010). Cada materia prima puede producir un biocombustible y/o biomaterial específico en relación con las propiedades características de cada residuo; por ejemplo, la biorrefinería basada en residuos de cereal, debido a sus propiedades, es más adecuada para la producción de bioetanol, mientras que la biorrefinería basada en la reutilización de desechos municipales es más adecuada para la producción de metano e hidrógeno. En la Figura 1-2 se esquematizan algunas de las biorrefinerías basadas en residuos, asociadas a las materias primas más abundantes y sus principales productos.

Biorrefinerías de residuos	Características	Productos
Agricultura	Usa los residuos provenientes de la actividad de la agricultura	Metano, hidrógeno, biocombustibles, energía, productos químicos
Aceite	Usa semillas y/o plantas de oleaginosas	Aceite vegetal y biodiesel
Lignocelulósica	Materia seca vegetal generada en la agricultura	Bioetanol lignocelulósico
Forestal	Usa residuos forestales, pulpa, fibras, cortezas de los bosques...	Combustibles, energía y productos químicos
Residuos municipales	Usa cualquier residuo generado en la industria municipal	Metano, hidrógeno, energía y productos químicos
Green refinery	Usa hierbas y plantas	Bioetanol

Figura 1-2. Tipos de biorrefinerías basadas en residuos adaptada de (Nizami 2017).

En la presente Tesis se han estudiado algunos de los procesos que tiene lugar en biorrefinerías de segunda generación, que utilizan dos tipos de biomasa, en concreto, biomasa lignocelulósica de residuos forestales y biomasa de origen oleaginoso.

1.1.1 Biorrefinerías de segunda generación basadas en residuos lignocelulósicos

Los residuos lignocelulósicos provienen principalmente de biomasa forestal. Los bosques cubren aproximadamente un tercio de la superficie terrestre del planeta y generan alrededor del 42,9% de la producción anual de biomasa en todo el mundo (Klass 1998). Por sí solos, tienen la capacidad de generar 1.030 mil millones de BTU (*British thermal unit*) al año, lo que representa más que el consumo total de energía primaria, que fue de unos 553 mil millones de BTU en 2017. La biomasa forestal es rica en materiales lignocelulósicos, incluyendo lignina (16-31%), celulosa (40-47%), hemicelulosa (25-35%), y varios subproductos generados en la extracción (2-8%) (Pande 2012).

Tal como muestra el esquema de la Figura 1-3, la transformación de biomasa lignocelulósica como materia prima presenta un abanico de posibilidades desde la obtención de productos químicos hasta biocombustibles libres de azufre. No obstante, la complejidad de la estructura de la lignocelulosa es un impedimento para su uso directo y en muchos casos se necesita un procesado previo de la biomasa para separar sus tres principales compuestos: lignina, hemicelulosa y celulosa. Para ello se emplean tecnologías diferentes a las convencionales en una refinería de petróleo crudo, como la extracción con disolventes o la destilación. Para evitar la necesidad de los procesos de separación, la pirolisis es una alternativa muy prometedora y bastante desarrollada en la obtención de biocombustibles a partir de la biomasa (Dhyani 2018)

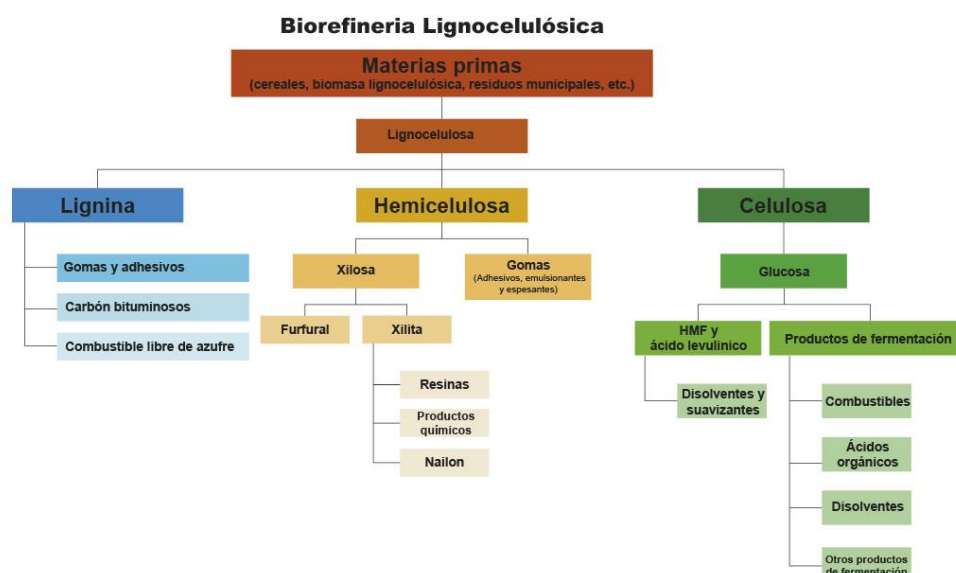


Figura 1-3. Esquema de una biorrefinería basada en lignocelulosa y sus principales productos adaptado de (Fernando 2006).

La pirólisis es la descomposición térmica en ausencia de oxígeno donde la temperatura y el tiempo de residencia de la fase vapor favorecen la conversión de la biomasa a gas, líquido o sólido; si bien mediante este proceso se obtienen estas tres fases, las proporciones pueden variar mediante el ajuste de los parámetros del proceso. Temperaturas bajas y tiempos de residencia largos favorecen la producción de carbón vegetal (torrefacción); temperaturas altas y tiempos de residencia largos aumentan la conversión a gas, mientras que temperaturas moderadas y tiempos cortos (Pirólisis *flash*) favorecen la producción de líquidos (denominados bioaceites), que pueden almacenarse y transportarse, tanto para su uso directo, como para su procesamiento a productos químicos o biocombustibles (Bridgwater 2012) .

El bioaceite consiste en una mezcla compleja con un poder calorífico relativamente alto (PCS= 17 MJ/kg). Sin embargo, el bioaceite presenta un alto contenido de oxígeno (30-40 % en peso), lo que le confiere una serie de características negativas tales como inestabilidad térmica y química, alta corrosividad, inmiscibilidad con combustibles de origen fósil y tendencia a la polimerización, lo que impide su uso directo como combustible (Wang 2010).

Muchas de las desventajas anteriormente mencionadas se pueden solventar eliminando este exceso de oxígeno del bioaceite (Mohan 2006; Lehto 2014). Para desoxigenar estos líquidos existen numerosas rutas, siendo las más relevantes: el craqueo catalítico, la descarboxilación, la hidroxidesoxigenación y el hidrotreatmento (Triantafyllidis 2007; Iliopoulou 2007).

De entre ellas, la hidroxidesoxigenación (HDO) ha sido ampliamente estudiada debido a sus similitudes con procesos bien establecidos en las refinerías como la hidroxidesulfuración y la hidroxidesnitrogenación, y se la considera una de las más prometedoras (Huber 2006; Majhi 2013). La HDO consiste en la eliminación del contenido de oxígeno mediante la hidrogenación de los

enlaces C=C, C=O y los anillos aromáticos, bajo una atmósfera de hidrógeno, a temperatura moderada (250-450 °C) y a altas presiones (40-100 bares) en presencia de un catalizador de hidrogenación (Arun 2015).

Debido a las similitudes con los procesos de refinería, numerosos estudios se han basado en los catalizadores heterogéneos convencionales de hidrodesulfuración (Co-MoS₂/Al₂O₃ y el Ni-MoS₂/Al₂O₃), así como en otros basados en metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ru) (Mortensen 2011; Deutsch 2012). Ambos tipos dan lugar a altas conversiones y selectividades, aunque cada uno presenta ciertos inconvenientes. Bajo las condiciones de operación necesarias para el procesamiento de la biomasa, los catalizadores convencionales muestran una alta desactivación por la inestabilidad de la fase sulfuro y, en muchas ocasiones, el bioaceite final presenta un envenenamiento con azufre (Bridgwater 2012). Por otro lado, los catalizadores basados en metales nobles son demasiado caros y requieren un consumo excesivo de hidrógeno (Choudhary 2011).

Por otro lado, la elección del soporte de las fases activas también es un aspecto importante a tener en cuenta. Los catalizadores convencionales soportados en alúmina o aluminosilicatos presentan problemas de estabilidad debido al alto contenido acuoso de los bioaceites, además que su carácter extremadamente ácido favorece su desactivación por deposición de coque (Saidi 2014).

A la hora de su uso industrial, algunos autores han evidenciado los bajos rendimientos y desactivación que suelen sufrir los catalizadores más estudiados cuando se exponen a la HDO en una etapa durante largos periodos de trabajo (Olarte 2016; Kim 2017). Por ello, en muchas ocasiones este proceso se lleva a cabo en reactores bizona con catalizadores específicos para cada zona: el primer catalizador es el encargado de disminuir la saturación de los grupos funcionales a baja temperatura para estabilizar el bioaceite, y el segundo se centra en la desoxigenación a alta temperatura (Kim 2019).

En general, la selección y el diseño de catalizadores más adecuados para la HDO sigue siendo un tema en desarrollo. Es necesaria una investigación más exhaustiva para la producción de catalizadores asequibles, activos, selectivos y reutilizables que permitan la implantación de este proceso en las biorrefinerías.

1.1.2 Biorrefinerías de segunda generación basadas en residuos oleaginosos

La biomasa oleaginosa se produce principalmente a partir de residuos generados en la agricultura. Estos residuos son principalmente especies herbáceas de las que se extraen fracciones ricas en aceite como las semillas o los frutos. Este tipo de biorrefinerías se ha centrado en la producción de bioetanol, imitando a las biorrefinerías de primera generación sin embargo, cada vez es más común encontrar estudios que los emplean en otras aplicaciones (Nizami 2017).

Los procesos que se llevan a cabo en este tipo de biorrefinería se basan en la transesterificación de los triacilglicerol naturales (TAG), presentes en los aceites vegetales o en las grasas animales, para la producción de ácidos grasos metilo y ésteres etílicos (FAME, FAEE, por sus siglas en inglés), originando grandes cantidades de glicerol como producto indeseado. Los parámetros cualitativos de los FAME son comparables al diésel fósil y por ello se utilizan como aditivos en los combustibles diésel (hasta en un 7 % v/v). No obstante, su uso conlleva un encarecimiento del biocombustible, ya que la mezcla es menos resistente a la oxidación y por ello no se recomienda su almacenamiento a largo plazo (Mikulec 2010). El mecanismo de la reacción de transesterificación es complejo y consiste en una serie de pasos consecutivos, siendo el más rápido el de la transformación de los TAG en ácidos grasos. Dado que los ácidos grasos se forman en el paso inicial, muchos autores han investigado los mecanismos de reacción empleando ácidos grasos y/o sus ésteres (Lestari 2009).

Los ácidos grasos son biomoléculas de naturaleza lipídica formadas por una cadena hidrocarbonada de longitud y estructura variable unida a un grupo carboxílico. Entre los ácidos grasos se pueden encontrar cadenas saturadas, como el ácido esteárico, el ácido palmítico o el ácido lignocérico; o insaturadas, como el ácido oleico o el ácido linoléico (Hermida 2015).

De entre todos los procesos para la transformación de TAG en hidrocarburos líquidos, los que ocurren en presencia de hidrógeno son los más prometedores (Furimsky 2000). Esto se debe a que los líquidos resultantes de la HDO de TAG presentan un alto índice de cetonas, lo que los hace compatibles con el diésel y muy interesantes como complemento de los combustibles convencionales (Sebos 2009). Estos líquidos se denominan diésel verde ya que pueden ser mezclados con los combustibles convencionales sin mermar las propiedades de los mismos y sin obtener productos indeseados como el glicerol. En concreto, la HDO de los TAG fue industrializada por primera vez en Finlandia por la empresa Neste utilizando el aceite vegetal alimentario como materia prima y catalizadores basados en Ni (Arun 2015).

La primera etapa en la conversión de los TAG es su transformación en ácidos grasos, seguida de tres rutas principales: descarboxilación, descarbonilación e hidroxilación (Figura 1-4). Las condiciones de operación de este proceso, así como el catalizador utilizado, tienen una gran influencia en la composición y rendimiento del líquido resultante. Lo más común es el estudio de catalizadores basados en metales con un alto poder hidrogenante (Pt, Pd y Ni).

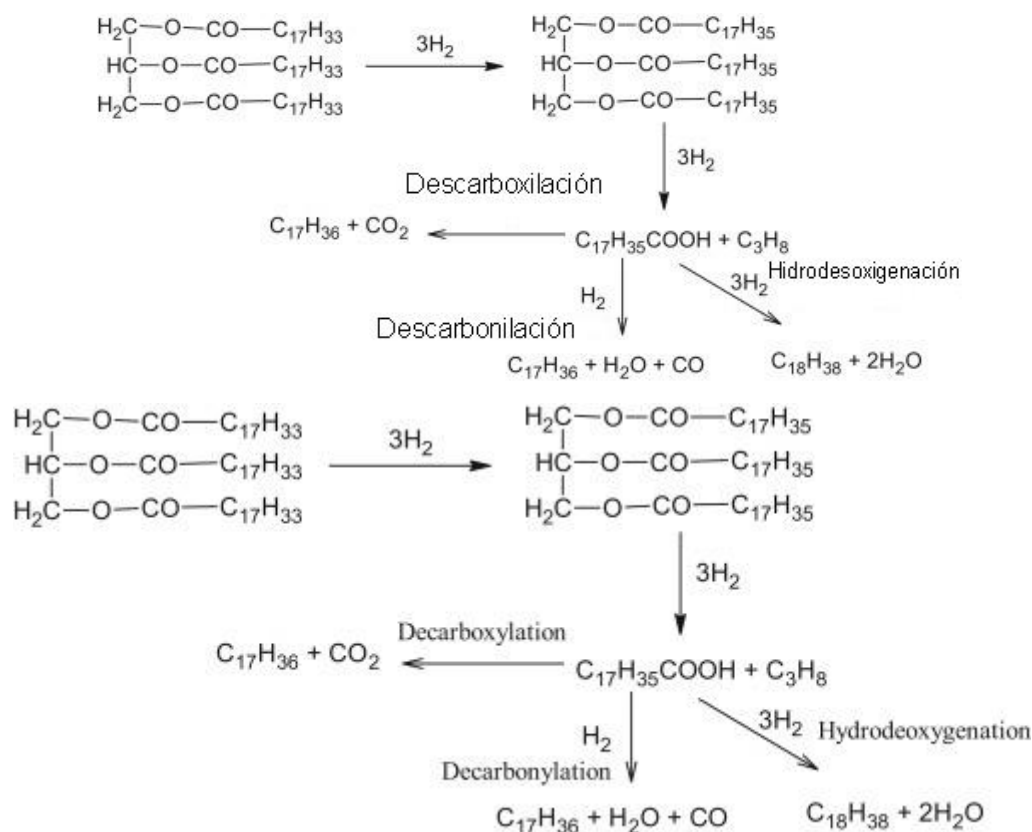


Figura 1-4. Procesos de eliminación selectiva de átomos de oxígenos. Figura adaptada de (Ameen 2017).

Por otro lado, aunque la biorrefinería de aceites vegetales se ha centrado en la producción de diésel verde, la transformación de los TAG en productos de alto valor añadido ha sido creciente objeto de estudio con el objetivo de aumentar el beneficio que supondría una biorrefinería de segunda generación basada en esta biomasa, haciéndola una opción más atractiva para la industria. A diferencia de los procesos de HDO, otras rutas como la decarbonylación o la decarboxilación son más efectivas para la producción de bioproductos. De entre todos los productos destacan las α -olefinas lineales (LAO por sus siglas en inglés) como uno de los más interesantes. Las LAOs se utilizan principalmente en la producción de polietileno, y en procesos como la síntesis de oxoalcoholes, en la fabricación de detergentes y plastificantes, y en la fabricación de poli- α -olefinas utilizadas en fluidos de perforación y lubricantes sintéticos (Liu 2014b; Chatterjee 2018).

Hasta la fecha, las LAO se producen casi exclusivamente a partir de hidrocarburos de origen fósil; si bien el proceso de oligomerización de etileno es el más empleado, también pueden obtenerse de manera indirecta a través de la deshidrogenación de los n-alcanos producidos en los procesos Fisher-Tropsch (Mol 2004) de manera más sostenible y selectiva (Figura 1-5) a partir de materias primas renovables como los ácidos grasos (Chatterjee 2018; van der Klis 2012).

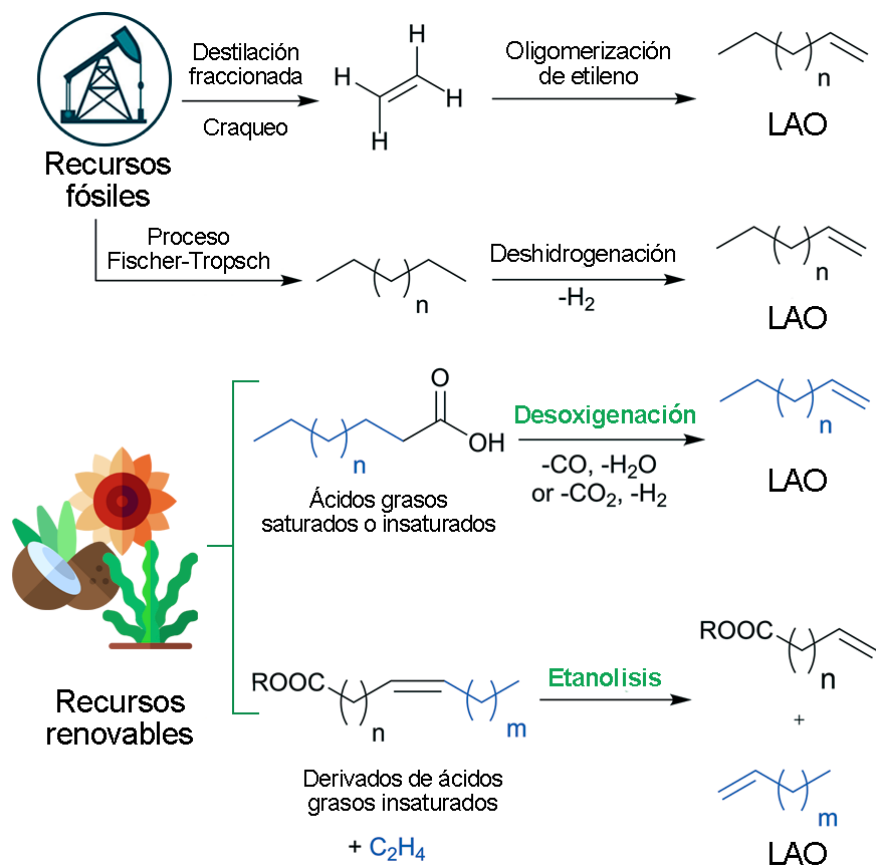


Figura 1-5. Síntesis de las LAOs a partir de recursos fósiles y renovables. Figura adaptada de (Chatterjee 2018)

Entre los procesos de desoxigenación selectiva de ácidos grasos para la producción de LAO, la descarboxilación permite mantener su doble enlace característico. Esta reacción elimina el contenido en oxígeno del ácido graso en forma de CO mediante procesos de sustitución. El principal reto de la descarboxilación radica en el sistema catalítico. Entre los catalizadores más utilizados destacan los sistemas homogéneos basados en complejos organometálicos de Pd, Rh, Ir, Fe, Ru y Ni (Santillan-Jimenez 2012). Algunos autores han conseguido reducir la temperatura (110 °C) sin perder la selectividad, manteniendo altos rendimientos (Le Nôtre 2010). La recuperación del catalizador homogéneo, así como la necesidad de incorporar mucha más cantidad de catalizador siguen siendo uno de los principales escollos para industrializar este proceso. Por otro lado, el Pd soportado ha alcanzado rendimientos a LAO de entre el 60-75 % con selectividades superiores al 97%, no obstante, se requieren temperaturas relativamente altas para llevar a cabo el proceso (230-250 °C) y es necesario retirar la LAO del medio mediante destilación para evitar la isomerización del doble enlace (Liu 2014b).

1.2 Desarrollo de catalizadores para biorrefinerías: materiales de carbono

Tal y como se ha descrito anteriormente, los procesos químicos empleados en las biorrefinerías de segunda generación todavía están en desarrollo. Uno de los retos más importantes que se

plantea es la selección de catalizadores que mejoren los rendimientos en los procesos de desoxigenación, ya sea por hidrogenación, descarbonización o descarboxilación.

En el caso del proceso de HDO, se han estudiado principalmente dos tipos de catalizadores: catalizadores convencionales empleados en hidrosulfuración (NiMo y CoMo sulfurados soportados en alúmina) y catalizadores basados en metales nobles. Los primeros presentan una buena actividad, altas conversiones y buenos rendimientos a bioaceite (Su-Ping 2003). Sin embargo, el bioaceite resultante, presenta parte del azufre del catalizador lo que reduce su valor frente a combustibles sin azufre. Además, la presencia de agua y ácido carboxílico en el bioaceite, puede dar lugar a la inestabilidad del soporte y a una grave formación de coque (Laurent 1994). Debido a ello, se están estudiando soportes menos ácidos como la sílice (Centeno 1995), la circonia (Gutierrez 2009) ó el carbón activado (Ferrari 2002). En particular, los catalizadores soportados en materiales de carbono dan lugar a rendimientos superiores en procesos de hidrosulfuración, por lo que se presentan como uno de los soportes más prometedores en este tipo de procesos (Centeno 1997).

Por otro lado, los catalizadores basados en metales nobles, en concreto los soportados en materiales de carbono, también han sido ampliamente estudiados. Tanto el Pd/C como el Ru/C presentan altas actividades y rendimientos a bioaceite, siendo el primero el más prometedor (Wildschut 2009). Los resultados obtenidos con este tipo de catalizadores son mejores en comparación con los catalizadores convencionales, aunque el coste del catalizador y las altas demandas de hidrógeno requeridas para estos materiales obstaculizan su uso industrial.

En la catálisis heterogénea, los materiales de carbono son soportes que permiten el anclaje de la fase activa, y que por sí mismos pueden actuar como catalizador o como inhibidor de la desactivación (si esta viene dada por deposición de coque). Además, presentan una gran versatilidad para modificar sus propiedades físicas y químicas con relativa facilidad, cambiando su estructura porosa y/o su química superficial. Estos materiales suelen presentar una alta área superficial y porosidad, lo que favorece la dispersión de la fase activa, y a su vez, disminuye el riesgo de sinterización. Aunque normalmente son hidrofóbicos y tienen poca afinidad con los disolventes polares (como el agua), pueden ser modificados fácilmente mediante procesos oxidativos de la superficie utilizando ácidos, lo que mejora su hidrofiliidad y favorece el intercambio iónico. Además, presentan una alta resistencia a ácidos y bases, alta resistencia térmica y los metales pueden ser fácilmente reducidos cuando están soportados en ellos. Debido a su naturaleza heterogénea, la recuperación del catalizador es fácil y, normalmente, su producción conlleva un menor coste económico en comparación con otros soportes convencionales como la alúmina o la sílice (Wick 2014; Heine 1967).

No obstante, también presentan una serie de inconvenientes: pueden ser gasificados con facilidad, lo que impide su uso a altas temperaturas en atmósfera de hidrógeno y su preparación a gran escala requiere un importante control de la reproducibilidad de sus propiedades. Sin embargo, las grandes ventajas mencionadas anteriormente hacen que los materiales de carbono sean soportes idóneos en muchos procesos catalíticos.

1.2.1 Nanoestructuras de carbono: clasificación y obtención

Existe un amplio abanico de estructuras carbonosas que pueden ser empleadas como soporte de catalizadores. Hoy en día los más relevantes, desde un punto de vista industrial, son los carbones activados (AC) y el negro de carbono (CB). Sin embargo, cada vez es más común encontrar estructuras más novedosas como los nanofilamentos (nanotubos y nanofibras), grafeno, óxido de grafeno, fulerenos y fulerenos de múltiples capas también conocidos como *carbon nanoonions*. A lo largo de esta Tesis Doctoral, la clasificación y nomenclatura de estos materiales va a seguir las recomendaciones establecidas por la IUPAC en 1995 (Currie 1995).

Primero es necesario definir la estructura conocida como grafeno, ya que su disposición y geometría determinan el resto de nanoestructuras carbonosas. El grafeno está compuesto por carbono puro y sus átomos están organizados en un patrón regular hexagonal de un átomo de espesor que se enlazan de manera covalente mediante una hibridación sp^2 .

Los nanofilamentos de carbono, nanofibras (CNF) y nanotubos (CNT) consisten en el enrollamiento de una o varias capas de grafeno, obteniendo como resultado estructuras tubulares de un diámetro nanométrico y se producen por deposición de carbono mediante la descomposición de hidrocarburos. Dependiendo de las condiciones de esta descomposición se pueden generar distintas estructuras y se puede controlar la cristalinidad del material carbonoso (Serp 2015).

Los nanotubos de una capa (SWCNT) se clasifican según su vector quiral, en nanotubos de carbono en zigzag, quirales y no quirales (Figura 1-6: A-C). El vector quiral presenta a los átomos de carbono respecto al eje del tubo por lo que determina el vector de enrollamiento. Sin embargo, esta distinción no se aplica cuando existen varias láminas de grafeno enrolladas, sino que a estas estructuras se las conoce como nanotubos de pared múltiple (MWCNT, (Figura 1-6 D).

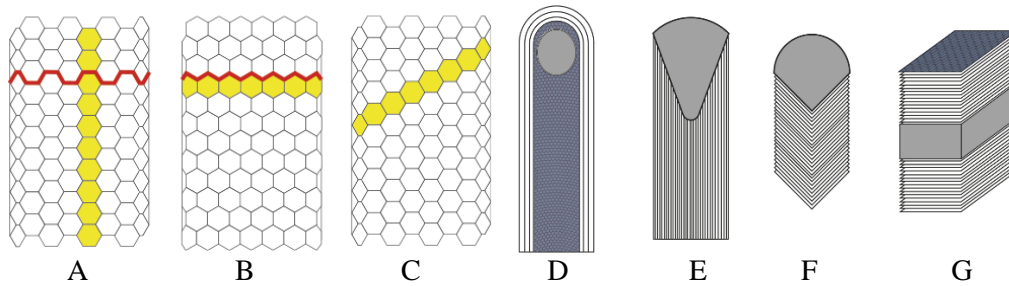


Figura 1-6. (A-C) Estructuras de SWCNT dependiendo de su vector quiral y (D-G) estructuras producidas por descomposición catalítica de vapor.

Por otro lado, las nanofibras también consisten en varias láminas de grafeno, que no se apilan de forma concéntrica. Las CNF se clasifican en función del apilamiento de las capas grafénicas en tres grandes tipos: nanofibras *herringbone* o *fishbone* (Figura 1-6 F), *platelet* (Figura 1-6 G) y *ribbon* (Figura 1-6 E). En las nanofibras *fishbone*, las capas grafénicas se apilan de manera oblicua al eje de la fibra dando lugar a una geometría similar a la de una raspa de pez; las nanofibras *platelet* muestran un apilamiento perpendicular dando lugar a una geometría de placas apiladas; y las nanofibras *ribbon* tienen un apilamiento paralelo, lo que les confiere un aspecto de cinta enrollada que recuerda a un lazo. Si bien se podría decir que el MWCNT es una nanofibra con un apilamiento de las capas grafénicas concéntrico, los parámetros de red son completamente diferentes, por lo que las propiedades de las nanofibras son distintas a las propiedades de los nanotubos (Serp 2015).

Aunque existen métodos de producción muy selectivos para la formación de nanofilamentos de alta calidad, tales como la ablación de laser pulsado (Guo 1995) o la descarga por arco eléctrico (Iijima 1991), estos procesos conllevan un alto coste y bajas producciones, lo que dificulta su integración a nivel industrial. La deposición química de vapor (CVD) presenta menores costes de producción y mayores rendimientos, que lo aventajan como una técnica mucho más adaptable (Kumar 2010) de cara a su aplicación industrial.

Las diferentes morfologías carbonosas obtenidas mediante CVD, dependen de la temperatura, la fuente de carbono y la naturaleza de las partículas metálicas utilizadas (Dupuis 2005). Los metales más investigados para el crecimiento de los CNT y CNF han sido Fe, Ni o Co. El mecanismo de crecimiento se puede resumir en tres etapas: la activación de la molécula de hidrocarburo mediante adsorción disociativa seguida de la nucleación del carbono, que termina en la etapa final del crecimiento del nanofilamento. Tal y como muestra la figura Figura 1-7, el carbono adsorbido difunde hasta una cara cristalográfica específica donde se forman las láminas de grafeno dando lugar a las distintas estructuras carbonosas. El crecimiento del nanofilamento se detiene cuando todos los centros activos se bloquean y el hidrocarburo ya no puede adsorberse (Snoeck 1997; Baker 1972).

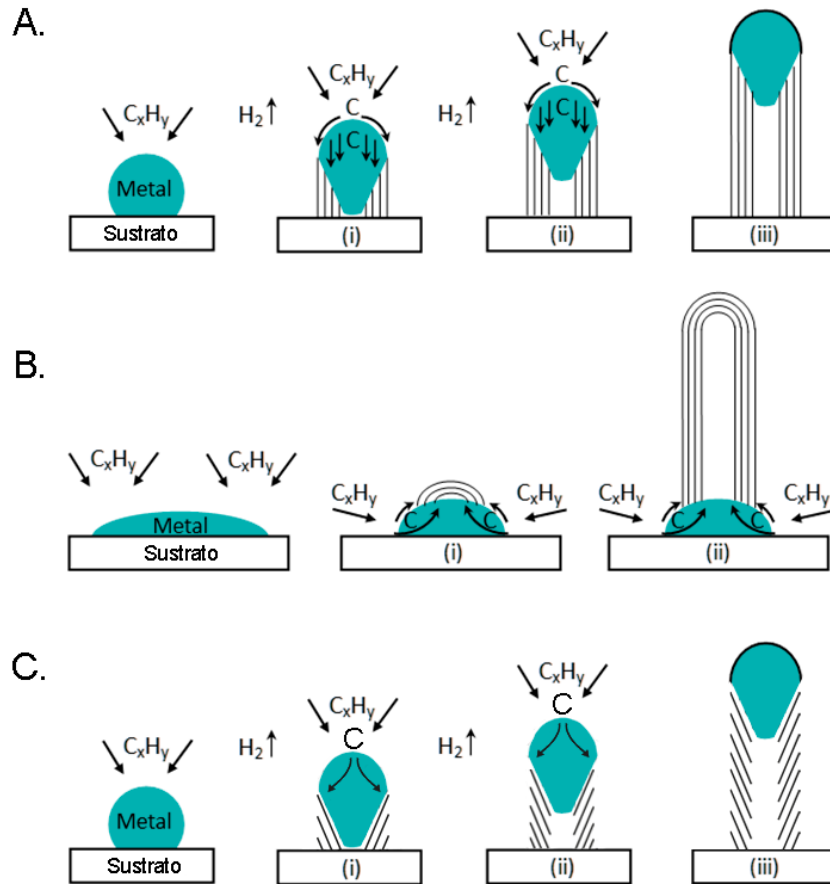


Figura 1-7. Mecanismos de reacción de la formación de nanofilamentos sobre una partícula metálica: A) crecimiento desde arriba, B) crecimiento desde abajo y C) crecimiento cónico (Lobo 2017).

El óxido de grafeno es uno de los materiales de carbono que ha despertado un mayor interés de la comunidad científica en los últimos años, debido a sus características únicas. Aunque este material no ha sido utilizado como soporte a nivel industrial, es uno de los más prometedores (Serp 2015).

La nomenclatura de los óxidos de grafeno de acuerdo con Bianco y Wick (Bianco 2013; Wick 2014) se basa en diferenciarlos según su número de capas: se denomina grafeno o monocapa de grafeno al material compuesto únicamente por una capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 (Novoselov 2012), grafeno bicapa cuando está compuesto por dos láminas de grafeno superpuestas, grafeno de pocas capas cuando el número de apilamiento de estos planos grafénicos se amplía hasta cinco, y grafeno multicapa, desde dos hasta diez capas.

Existen dos estrategias para la producción de estos materiales: *top-down* y *bottom up*. La primera consiste en el aislamiento del grafeno bidimensional mediante exfoliación de grafito (Hirata 2004) o el corte longitudinal y apertura de un CNT (Kosynkin 2009). Normalmente, esta estrategia da

como resultado láminas de grafeno exfoliadas altamente oxidadas, denominadas óxidos de grafeno (GO), del que posteriormente se puede eliminar parcialmente el contenido en oxígeno mediante un proceso de reducción (Bai 2011). La estrategia *bottom up* consiste en la síntesis por crecimiento epitaxial mediante CVD (Kim 2009) o por síntesis orgánica (Wu 2007).

1.2.2 Catalizadores heterogéneos soportados en nanoestructuras de carbono

Durante más de 30 años, los materiales de carbono han suscitado un gran interés como soporte catalítico, especialmente para reacciones llevadas a cabo en fase líquida y sobre todo como soporte de metales nobles. Actualmente, el 30 % de estos catalizadores se utilizan en reacciones de hidrogenación, en reactores tipo batch, con Pd como fase activa, como por ejemplo en la síntesis de aminas, de compuestos nitrogenados o en reacciones basadas en el acoplamiento C-C (reacciones de Suzuki o Heck) (Auer 1998).

Una gran variedad de materiales carbonosos se ha utilizado como soporte. Los más relevantes han sido el AC o el CB que suelen ser los soportes más comunes para soportar metales preciosos. Sin embargo, hay un creciente interés en materiales como nanotubos, nanofibras y derivados del grafeno, debido a sus propiedades mesoporosas únicas. El uso de estos soportes mesoporosos frente a los microporosos beneficia la transferencia de masa y disminuye la pérdida de actividad asociada al bloqueo de la estructura microporosa por los reactantes. Estas estructuras también permiten la funcionalización, lo que permite la creación de enlaces metal- soporte que evitan la pérdida de fase activa, y a su vez, mejoran la selectividad debido a la mejor transferencia de carga entre ellos (Sepúlveda-Escribano 2008).

En concreto, los materiales de carbono nanofilamentosos (CNT y CNF), ofrecen muchas propiedades interesantes desde el punto de vista catalítico: evitan el auto-envenenamiento debido a su alta pureza, limitan la transferencia de materia debido a su naturaleza mesoporosa y su alta conductividad térmica inhibe la formación de puntos calientes que puedan dañar la estructura del soporte. Por otro lado, su estructura, aunque bien definida puede ser fácilmente modificable, lo que le aporta una capacidad de adaptación superior a muchos otros soportes. Esta capacidad de modificar la superficie con heteroátomos puede ayudar a la adsorción y dispersión de la fase activa mejorando sus propiedades catalíticas, y la posibilidad de llevar a cabo la reacción en espacios confinados que cambien y modifiquen los mecanismos de reacción (Machado 2015).

Por otro lado, el grafeno y sus derivados ofrecen un enfoque diferente. Aunque el grafeno abre las puertas a la catálisis en 2-D y es por tanto atractivo como catalizador heterogéneo, se prefieren sus derivados (el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido) como soporte para la inmovilización de metales, debido a su menor coste de fabricación y a un escalado más reproducible. Aunque se están empezando a emplear estos materiales en el campo de la energía (capacitores, sensores), no hay aplicaciones industriales que hayan implementado el grafeno o sus

derivados como soporte; sin embargo, debido a sus propiedades únicas se siguen considerando uno de los materiales catalíticos más eficientes (Tiwari 2020).

1.3 Estructura y Objetivos de la Tesis Doctoral

1.3.1 Marco de la Tesis Doctoral

El presente trabajo ha sido realizado en el Grupo de Conversión de Combustibles (Departamento de Energía y Medio Ambiente) del Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). La Tesis Doctoral ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad mediante la asignación de una ayuda para la contratación predoctoral (BES-2015-072060) en el proyecto ENE-2014-52189-C2-1-R: “Obtención de biocombustibles con propiedades mejoradas mediante sistemas catalíticos avanzados en nanomateriales de carbono”. Durante la duración de la beca se realizó una estancia en la Universidad de Wageningen & Research (Wageningen, Países Bajos) en el departamento “*Biobased chemistry and technology*” desde el 17 de abril de 2017 hasta el 31 de julio de ese mismo año.

1.3.2 Estructura de la Tesis Doctoral

Esta Tesis Doctoral comprende los artículos científicos publicados en revistas indexadas en el *Journal of Citation Report*, así como otras publicaciones enviadas o en preparación. En dichas publicaciones, el doctorando fue responsable de la experimentación y análisis de datos y contribuyó a la redacción de los mismos. Estas publicaciones, ordenadas siguiendo la numeración romana, se muestran a continuación.

[I] Ochoa, E., Torres, D., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Nanostructured Carbon Material Effect on the Synthesis of Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Guaiacol Hydrodeoxygenation. *Energies* (13), 5, 1189. **2020**.

<https://doi:10.3390/en13051189>

[II] Ochoa, E., Torres, D., Moreira, R., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process. *Applied Catalysis B: Environmental* (239) 463-474. **2018**.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.043>

[III] Ochoa, E., Torres, D., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Influence of carburization time on the activity of Mo₂C/CNF catalysts for the HDO of guaiacol. *Catalysis Today* (357) 24-247. **2019**.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030>

[IV] E Ochoa, E., Torres, D., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Hydrothermal synthesis of carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation. En revision

[V] Remón, J., Ochoa, E., Foguet, C., Pinilla, J.L. y Suelves, I. Towards a sustainable bio-fuels production from lignocellulosic bio-oils: Influence of operating conditions on the

hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst. *Fuel Processing Technology* (191) 11-120, 2019.

[VI] Stearic Acid deoxygenation over Mo₂C/CNF doped with CeO₂. En preparación.

[VII] Ochoa E., Henao W., Fuertes S., Torres D., van Haasterecht T., Scott E., Bitter H., Pinilla J.L. y Suelves I. Synthesis and characterization of atomically dispersed palladium on carbon nanofibers catalysts for the selective decarbonylation of stearic acid to the 1-heptadecene α -olefin. *Catalysis Science and Technology* (10) 9, 2970-2985, 2020.

<https://doi:10.1039/D0CY00322K>

Por otro lado, y fuera del marco del compendio durante la realización de la Tesis, se colaboró en la realización de experimentos, tratamiento de datos y escritura del siguiente artículo:

[1] Moreira. R., Ochoa. E., Pinilla. J.L., Portugal. A., y Suelves. I. Liquid-Phase Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Mo₂C Supported on Commercial CNF. Effects of Operating Conditions on Conversion and Product Selectivity. *Catalysts* (8) 4,127.2018.

<https://doi.org/10.3390/catal8040127>

1.3.3 Objetivos

El objetivo principal de la Tesis Doctoral es el desarrollo de catalizadores soportados en nanoestructuras de carbono para su uso en procesos catalíticos en biorefinería que permitan la conversión de biomasa en biocombustibles o productos químicos de valor añadido. En concreto, se han desarrollado catalizadores para el aprovechamiento tanto de biomasa lignocelulósica como oleaginosa mediante procesos de desoxigenación.

(i) Mejora de líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica para su uso como combustible.

Para ello se sintetizaron catalizadores basados en Mo₂C soportados en nanomateriales de carbono, los cuales se evaluaron en la hidredesoxigenación de un compuesto modelo de los líquidos de pirólisis. Con este fin se abordaron los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar el potencial de los materiales de carbono tanto como soporte catalítico como fuente de carbono necesaria para la formación del carburo.
- Optimizar las condiciones de carborreducción para el soporte de carbono más prometedor, evaluando los parámetros más relevantes tales como la temperatura, la rampa de calentamiento y el tiempo isoterma.
- Determinar las propiedades físico-químicas óptimas de los soportes, así como las condiciones más adecuadas en la síntesis de catalizadores, para obtener una buena dispersión de la fase activa.

- Estudiar el efecto de las condiciones de la hidrogenación mediante un estudio paramétrico que evalúe el tiempo, la cantidad de catalizador, la presión, la temperatura y el volumen de reacción.

(ii) Conversión de ácidos grasos provenientes de biomasa oleaginosa para la producción de diésel verde. Para ello se sintetizaron catalizadores basados en Mo_2C soportados en nanomateriales de carbono modificado con Ce y se estudió el efecto que tiene la adición de Ce en el comportamiento del catalizador en la reacción de HDO de un compuesto modelo de los ácidos grasos saturados, presentes en la biomasa oleaginosa.

(iii) Conversión de ácidos grasos provenientes de biomasa oleaginosa para su uso como producto químico de alto valor añadido. Para ello se ha estudiado la inmovilización de un complejo basado en ácido antranílico y cloruro de paladio (II) soportado en nanofibras de carbono que permita heterogeneizar la reacción de descarboxilación de ácido esteárico y que sea altamente selectivo a la formación de la alfa-olefina lineal 1-heptadeceno.

CAPÍTULO 2 HIDRODESOXIGENACIÓN
DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS DE BIOMASA
LIGNOCELULÓSICA PARA SU USO COMO
COMBUSTIBLE MEDIANTE CATALIZADORES
BASADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO



En la presente Tesis se han preparado diferentes nanomateriales de carbono (NMC) que han sido utilizados como soporte en la síntesis de catalizadores de Mo_2C para la hidrodeseoxigenación de guayacol, como compuesto modelo representativo de los líquidos de pirólisis. En este capítulo se va a estudiar la influencia de los NMC como soporte y fuente de carbono en la carborreducción con hidrógeno y su comportamiento en la HDO de guayacol. Una vez seleccionado el NMC óptimo, se estudió la influencia de la temperatura, rampa de calentamiento y tiempo en el proceso térmico, con el fin de determinar las variables más influyentes. Por último, se evaluó la influencia del método de síntesis de los catalizadores preparados mediante diferentes métodos de impregnación.

En lo que refiere a la reacción, se realizó un estudio paramétrico utilizando uno de los catalizadores que había proporcionado mejores resultados, para evaluar distintas variables: presión de H_2 , masa de catalizador, volumen, tiempo y temperatura.

2.1 Estado del arte

Tal y como se ha mencionado anteriormente, las investigaciones sobre biorrefinerías de segunda generación basadas en biomasa lignocelulósica centran la mayor parte de sus esfuerzos en mejorar la calidad del bioaceite obtenido a partir de procesos de pirólisis. Uno de los procesos más prometedores que ha dado lugar a altas conversiones y rendimientos, es la HDO. Sin embargo, los catalizadores más empleados industrialmente en procesos similares de hidrogenación o hidrosulfuración plantean problemas como desactivación por deposición de coque, en el caso de los NiMo y CoMo, o un alto coste de operación en el caso de los metales nobles como el Ru y el Pd. Por ello la comunidad científica está volcada en el diseño y optimización de catalizadores adecuados que permitan desarrollar esta tecnología a nivel industrial.

Uno de los hitos más relevantes para el desarrollo de catalizadores para este proceso fue el hallazgo realizado por *Levy et al.*, que igualaba el comportamiento catalítico en procesos de hidrogenación de carburos y nitruros de metales de transición con los del Pt/C (*Levy 1973*). El problema de estos catalizadores eran las altas demandas energéticas para su producción y la baja superficie específica obtenida después del proceso. Problema que *Boudart et al.* en 1985 abordó mediante la síntesis de carburos y nitruros de metales de transición con una alta superficie específica por TPR (de sus siglas en inglés *temperature programme reduction*) (*Volpe 1985*). Ambos descubrimientos desembocaron en el desarrollo y estudio de estos materiales producidos mediante procesos térmicos (*Dhandapani 1998*; *Claridge 2000*; *Xiao 2002*).

Cuando se emplea un soporte carbonoso como agente carborreductor, el proceso se conoce como carborreducción térmica con hidrógeno (CHR de sus siglas en inglés *carbothermal hydrogen reduction*). La principal diferencia del TPR con el CHR es que en vez de emplear una corriente rica en H_2 con un hidrocarburo diluido como fuente de carbono, se utiliza solamente H_2 como

corriente gaseosa y el soporte como fuente de carbono. Ambas técnicas se basan en la transformación de un óxido precursor de Mo en Mo_2C , que puede estar en cualquiera de sus formas: $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (estructura hexagonal compacta), $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (estructura cúbica centrada en las caras) y $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ (octaedro de carbono coordinado con el metal) (Liang 2017; Yamaura 2008; Xu 2014). En el caso de la CHR, a temperaturas moderadas (600-800 °C) únicamente se ha identificado la fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ a partir de óxido de Mo, por lo se puede afirmar que la CHR es una técnica selectiva a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (Mordenti 1998; Liang 2002; Wang 2016a). Además, esta técnica presenta algunas ventajas frente a la TPR como el uso de temperaturas más bajas y el hecho de que la utilización del soporte carbonoso minimiza el bloqueo de los centros activos por contaminación polimérica, que normalmente se genera en la TPR cuando se usan hidrocarburos (Souza Macedo 2015). Sin embargo, aunque ha sido ampliamente estudiada, la gran cantidad de parámetros involucrados en este proceso (temperatura, rampa, tiempo, naturaleza del soporte carbonoso, carga metálica, etc.) le confieren una gran complejidad y una baja reproducibilidad (Guil-López 2012; Wang 2016a, 2018).

En lo que respecta a la naturaleza del soporte, en la CHR se han estudiado una gran variedad de materiales de carbono. El AC ha sido el material de carbono más estudiado (Liang 2002; He 2015b; Santillan-Jimenez 2015; Qin 2013). *Mordenti et al.* estudiaron la formación de Mo_2C sobre AC a 700 °C, lo que dio lugar a la formación de cristales de 14 nm bien dispersos en la superficie del material, aunque a su vez durante el proceso se observó la gasificación que sufría el AC. Esta gasificación era mayor cuanto mayor era la carga de Mo inicial, por lo tiene un efecto catalítico en la destrucción parcial del soporte durante la CHR (Mordenti 1998). *Pielaszek et al.* compararon dos AC de naturaleza diferente (NC100 y carbón monolítico producido a partir de grafito expandido) en la CHR a diferentes temperaturas (450-700 °C). Si se compara la formación de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, utilizando el primer soporte el óxido no se transformaba hasta los 700 °C mientras que con el segundo soporte ya aparecían señales cristalinas a 450 °C. Al elevar la temperatura del proceso en este caso, incluso se podía observar Mo metálico. Es decir, aun siendo soportes carbonosos, la estructura de los mismos influye en la transformación del precursor de Mo a Mo_2C durante la CHR. En el caso del carbón monolítico, adicionalmente se realizó un estudio a baja temperatura (450-600 °C) modificando el tiempo isoterma desde 1 hasta 108 h. Se observó que cuanto mayor era el tiempo isoterma, la concentración de Mo metálico resultante también era mayor (Pielaszek 2005). Distintos autores han concluido que una temperatura elevada da lugar a la formación de la fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ con un mayor grado de cristalización y a su vez menos oxígeno en las especies intermedias de MoO_xC_y (Guil-López 2012; Mir 2017). Sin embargo, una temperatura excesiva puede provocar la sinterización de la fase metálica, lo que normalmente se asocia a un descenso de la actividad catalítica, por lo que es necesario hacer estudios exhaustivos con estos materiales que determinen sus condiciones óptimas de síntesis.

Los materiales filamentosos, especialmente los CNT también han sido estudiados como soportes de Mo₂C, evaluándose el efecto de la temperatura (Qin 2013; Barthos 2008; Li 2007; Santillan-Jimenez 2015). Cabe destacar el trabajo de *Frank et al.*, quienes estudiaron las condiciones de operación en la CHR (gas, calentamiento y carga de Mo), determinando que los defectos de los CNT tenían un papel fundamental en la formación de los cristales de Mo_xC y, por lo tanto, en la alta actividad catalítica observada para este material en el reformado con vapor de metano (Frank 2013). Por ello, en trabajos posteriores modificaron la superficie de los CNT con heteroátomos de O, N y S, con el fin de mejorar las propiedades de los catalizadores Mo₂C/CNT. En concreto, el dopaje con N aumento la dispersión de Mo, lo que conllevó una mejora en la actividad catalítica (Frank 2016).

Las CNF y los GO han sido menos estudiados como soportes de Mo₂C. En el caso de las CNF, la mayor parte de los trabajos emplean N₂ como gas para evitar la posible gasificación del soporte, lo que resulta en la formación de la fase α-Mo₂C en vez de la β-Mo₂C (Qin 2013; Santillan-Jimenez 2015; Jongerius 2013; Hollak 2013; Stellwagen 2015). Del mismo modo, la síntesis de catalizadores de Mo₂C soportados en GO o rGO se ha llevado a cabo comúnmente utilizando un gas inerte (Ar o N₂) (Wang 2016b; Pan 2014; Ojha 2016; Liu 2015; He 2015a).

En trabajos anteriores del grupo de Conversión de Combustibles del ICB-CSIC, se prepararon catalizadores basados en β-Mo₂C soportados en CNF comerciales (Pyrograf) mediante CHR. Los catalizadores se sintetizaron a 750 °C para evaluar su actividad catalítica en la HDO de guayacol (Moreira 2018). Los principales productos de reacción fueron el cresol y el fenol, seguidos de xilenoles y tolueno. En dicho trabajo se observó que el uso de condiciones de operación más severas (temperatura y presión) en la HDO del guayacol, causa una diversificación de las vías de reacción y, en consecuencia, un descenso de la selectividad de los productos deseados.

Por otra parte, el bioaceite obtenido mediante pirólisis de biomasa lignocelulósica es una mezcla compleja de más de 300 compuestos, por lo que la principal estrategia para el estudio de la mejora de los bioaceites es emplear compuestos modelo. De este modo, se puede comprender tanto la química como los mecanismos de reacción involucrados, y así poder controlar la selectividad a productos de interés (He 2012).

El guayacol representa entre un 30-45 % de los bioaceites, y a su vez contiene dos grupos oxigenados diferenciados (-OCH₃ y -OH) lo que permite determinar cuáles son las rutas de reacción más favorecidas por el catalizador. Por ello, ha sido uno de los compuestos modelos más empleados (Pirone 2017; Bui 2009; Bykova 2014; Lee 2012; Roldugina 2018). Sin embargo, es necesario seguir profundizando en aspectos clave como la influencia de los parámetros de carborreducción con hidrogeno o las condiciones óptimas de operación para la reacción de HDO de guayacol, que permitan a este tipo de catalizadores basados en Mo₂C soportado en materiales

carbonosos acercarse a los requisitos industriales para su uso con bioaceites producidos por pirólisis rápida de biomasa forestal.

2.2 Metodología experimental

En esta sección se van a describir la metodología experimental empleada en la síntesis, estudio y evaluación catalítica de los catalizadores basados en Mo_2C .

2.2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores basados en $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NMC}$

A continuación, se va a exponer la metodología empleada para la síntesis de los catalizadores de Mo_2C soportados en NMC. En primer lugar, se detallan las condiciones de preparación de todos los soportes, a excepción del carbón activado dado que es un material comercial. Con respecto a la síntesis del catalizador, se presentan tanto los distintos métodos de impregnación de los soportes, como las condiciones de carborreducción utilizadas y la caracterización de los materiales obtenidos. Por último, se detallan las condiciones de operación para la reacción de HDO de guayacol.

2.2.1.1 Obtención de nanofibras de carbono mediante descomposición catalítica de biogás

Para la obtención de las CNF se empleó un catalizador bimetálico basado en Ni: Co utilizando Al_2O_3 como promotor textural, preparado por el método de fusión con una relación molar Ni:Co:Al (33.5:33.5:33); para ello, las sales precursoras ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se muelen, mezclan y calcinan a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h. El material resultante se tamiza seleccionando la fracción comprendida entre 100 y 200 nm (Pinilla 2017).

Previamente a la reacción de descomposición, el catalizador se redujo in situ con H_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Para la síntesis de las CNF se empleó un reactor rotatorio de 1 L de capacidad (Figura 2-1) alimentando $150\text{ L}_\text{N}/\text{h}$ ($30\text{ L}_\text{N}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$) de una mezcla sintética de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (50:50 %v/v) a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Estas condiciones se seleccionaron ya que permiten una alta producción de CNF por gramo de catalizador con el tiempo (Pinilla 2009, 2011)



Figura 2-1. Reactor Rotatorio.

Posteriormente, se trataron las CNF con HCl y con HNO₃ en dos etapas con el objetivo de funcionalizar covalentemente la superficie. La primera etapa consiste en el tratamiento con ultrasonidos empleando HCl (37 % vol.) utilizándose 50 ml/g CNF, 60 °C y 4 h. El material resultante (CNF_{HCl}) se filtra, lava hasta pH neutro con H₂O y se seca en estufa a 60 °C.

En la segunda etapa, las CNF_{HCl} se mezclan con HNO₃ (65 % vol.) en una relación de 25 ml/g a temperatura de ebullición durante 1 h. Para ello se utiliza un matraz de fondo redondo a reflujo que se agita vigorosamente mediante agitación magnética. El material resultante (CNF_{HNO3}) se filtra, lava y seca a 60 °C. La CNF_{HNO3} ha sido el material más estudiado en esta Tesis, por lo que, para simplificar y ayudar a la lectura, en muchos apartados se denomina como CNF.

Finalmente, con el objetivo de eliminar los grupos oxigenados menos estables de la CNF_{HNO3}, este material se redujo en un reactor de lecho fijo con un flujo de 50 ml/g de N₂. Para ello, se calientan 2 g de CNF_{HNO3} hasta 650 °C (10 °C/min) y una vez alcanzada esa temperatura se mantiene durante 2 h. El sólido resultante se denominó CNF_{N2}.

2.2.1.2 Obtención de nanotubos de carbono mediante descomposición catalítica de metano

Los CNT se produjeron empleando el mismo reactor (sin rotación) a partir de un catalizador de Fe:Mo/MgO (7,5:1,5/91 molar %) obtenido mediante el método de co-precipitación (Torres 2017). Para ello, las sales metálicas (Fe(NO₃)₂·9H₂O, y Mg(NO₃)₃·6H₂O) se disuelven en 200 ml de etanol mediante agitación y se precipitan mediante la adición gota a gota de una disolución 0,02 M de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en NH₄OH. Tras 24 h de decantación, el sólido resultante se filtra, se lava hasta pH neutro con agua destilada y se seca a 150 °C durante 2 h. Por último, el catalizador se calcinó 2 h a 600 °C (10 °C/min) con el objetivo de obtener la fase oxidada del Fe más estable (Fe₂O₃).

Previamente a la reacción, el catalizador (2 g) se redujo mediante H₂ empleando un flujo de 38 l_N/h a 900 °C y 1 h. Una vez reducido el catalizador, se alimentó un caudal de 50 l_N/(h·g_{cat}) compuesto por CH₄ (48 % v/v) diluido en N₂ (10 % v/v) e H₂ (38 % v/v), lo que limita la descomposición de CH₄ y reduce la velocidad de producción de carbono. La reacción se llevó a cabo durante 0,5 h a 900 °C.

El material resultante se oxidó mediante las dos etapas de oxidación (HCl seguida del HNO₃) del mismo modo que en el apartado 2.1.1. Este material oxidado se denominó como CNT.

2.2.1.3 Obtención de óxidos de grafeno reducido a partir de nanotubos de carbono

La preparación de óxido de grafeno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en (Torres 2015) basado en la apertura longitudinal y posterior exfoliación de nanotubos de carbono, mediante una modificación del método de Hummers (Hummers 1958) (Figura 2-2).

En primer lugar, se sintetizaron los nanotubos de carbono de partida. Para ello, se empleó un catalizador masivo obtenido por el método de fusión utilizando Fe-Mo como fase activa y MgO como promotor textural. El catalizador Fe:Mo:MgO (63.2:5.1:31.6) se obtiene de la mezcla física de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y su posterior calcinación a 450 °C (5 °C/min) durante 2h. La síntesis del material de carbono se llevó a cabo mediante descomposición catalítica de metano. Antes de la reacción, 10 g de catalizador se redujeron in situ a 750 °C durante 1 h con un flujo de 80 L_N/h de H₂. La reacción se llevó a cabo en el reactor rotatorio (Figura 2.1) a 750 °C durante 3 h con un flujo de CH₄ para conseguir una velocidad espacial de 30 L_N/(h·g_{cat}). La principal diferencia de estos materiales con respecto a los mencionados en el apartado anterior es su mayor diámetro, lo que los hace idóneos para su uso como precursores de materiales grafénicos. Estos nanotubos se denominan CNT-W.

Posteriormente, los CNT-W se sometieron a un proceso de apertura. Para ello, se realiza una mezcla de los CNT-W en una disolución de H₂SO₄ (46 ml/g) tamponada con NaNO₃ (1 g/g). Una vez obtenida una disolución homogénea, se adiciona gota a gota KMnO₄ (6 g/g, para mantener una ratio de 10 g de KMnO₄ por gramo de C), controlando la temperatura por debajo de 20 °C mediante un baño de hielo. Tras la mezcla, la temperatura aumenta a 30 °C, lo que inicia la oxidación del CNT-W. A las 2 h de reacción, la mezcla se deja enfriar bajo agitación durante la noche. La disolución resultante se diluye con 240 ml H₂O Milli-Q /g en dos etapas: los primeros 40 ml/g se adicionan lentamente para evitar sobrepasar los 70 °C y se homogeniza la mezcla durante 1 h mediante agitación; la cantidad restante se añade posteriormente. Por último, se realiza la exfoliación de los CNT-W mediante la adición gota a gota de 1 ml de H₂O₂ /g KMnO₄ y la mezcla se deja en el equipo de ultrasonidos durante 4 h.

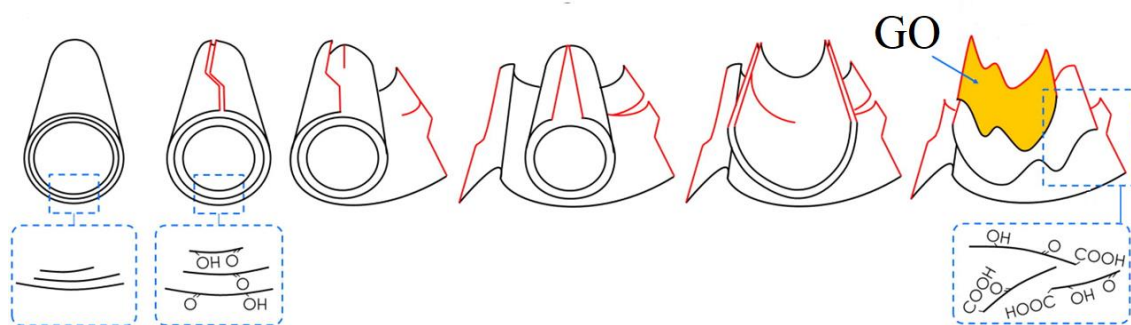


Figura 2-2. Esquema simplificado de la apertura del CNT-W. Imagen adaptada de (Torres 2015).

El material final se lava mediante centrifugación a 9500 rpm retirando el sobrenadante en dos etapas: primero con HCl (10 % v/v) hasta obtener un líquido transparente, y posteriormente con H₂O hasta alcanzar pH neutro. El sólido resultante se seca en la estufa a 60 °C durante 12 h.

Una vez obtenido el óxido de grafeno, se realizó una reducción hidrotérmal con el objetivo de eliminar parcialmente el alto contenido en oxígeno característico de los óxidos de grafeno

obtenidos por exfoliación oxidativa (Zhou 2009). Para ello, se disuelven 2 g de óxido de grafeno en 200 ml de H₂O Milli-Q y la mezcla se introduce en el equipo de ultrasonidos durante 30 min. Una vez mezclados, la disolución se introduce en un autoclave de acero inoxidable que se calienta sin agitación en la estufa a 180 °C durante 6 h. Una vez frío, el líquido se evapora por medio de un rota-vapor y se termina de secar a 60 °C en una estufa. El material resultante, óxido de grafeno reducido, se denotó como rGO.

2.2.1.4 Impregnación del precursor de molibdeno en los nanomateriales de carbono (NMC)

Para la impregnación de los nanomateriales de carbono (NMC) se emplearon tres métodos distintos: impregnación húmeda incipiente (también denominada vía seca), síntesis hidrotermal y síntesis hidrotermal modificada con etilenglicol. En todos ellos se utilizó como precursor una sal de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (AHM) cuya fórmula es $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La impregnación vía seca (DI, por sus siglas en inglés) es un procedimiento en el que la cantidad deseada de AHM se disuelve en un volumen concreto de disolvente. En los materiales mesoporosos, este volumen se determinó mediante la prueba de humectancia, que consiste en la adición gota a gota del disolvente a emplear, hasta saturar los poros. Una vez conocido el volumen, se disolvió y sonicó la mezcla AHM y agua (10 % m/m de Mo). Esta disolución se introdujo gota a gota en el soporte y posteriormente el material impregnado se secó a 60 °C en la estufa durante la noche.

La síntesis hidrotermal es un proceso de cristalización que se empezó a emplear como método de impregnación de catalizadores desde su descubrimiento en 1845 (Byrappa 2013). Se utiliza para mejorar la solubilidad de la sal en agua y poder controlar el tamaño final de cristal. Es un proceso en el que la sal disuelta se introduce en un autoclave, el cual al calentarse genera una presión que modifica las propiedades del disolvente. El cambio en la temperatura, tiempo, agitación y pH del medio permite el control del crecimiento cristalino. En la presente Tesis, se seleccionaron dos medios como disolvente: agua y agua con etilenglicol. Al primer método se le denominó hidrotermal (HT) y al segundo hidrotermal modificado con etilenglicol (HT+EG).

Para ello, se introdujeron 200 ml de una disolución acuosa al 10 % m/m de AHM en un autoclave Parr de 300 ml de capacidad y se calentó a 180 °C bajo agitación vigorosa. Dicha temperatura se mantuvo 24 h (Figura 2-3). La presión alcanzada experimentalmente es de 8-10 bar. El sólido resultante se filtró y lavó con el propósito de eliminar los aniones de Mo débilmente impregnados.

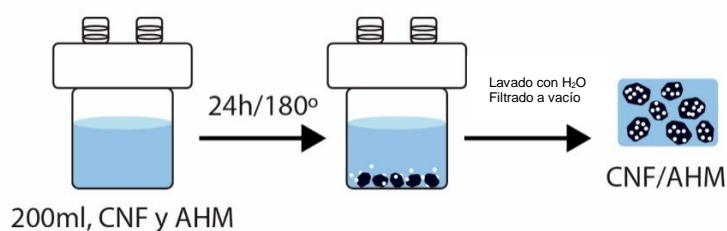


Figura 2-3. Esquema de la síntesis de AHM/NMC- HT.

Para la preparación de los materiales impregnados mediante HT+EG se siguió el mismo procedimiento, cambiando el medio de reacción por 200 ml de una disolución 0,001 M de etilenglicol (EG) en H₂O.

El NMC empleado en las síntesis hidrotermales fue la CNF sometida a distintos procesos de oxidación (CNF_{HCl}, CNF_{ox} y CNF_{N₂}).

2.2.1.5 Carborreducción con hidrógeno para la obtención de catalizadores basados en Mo₂C

La carborreducción es un proceso térmico en el cual el carbono es absorbido por el metal a altas temperaturas. En la presente Tesis se ha utilizado hidrógeno como agente reductor y se ha estudiado la influencia de múltiples variables en la carborreducción de los materiales preparados por impregnación vía seca: temperatura, rampa de calentamiento, tiempo de carborreducción y fuente de carbono (Tabla 2-1).

Tabla 2-1. Condiciones de carborreducción empleadas en las síntesis de Mo₂C/NMC de los materiales impregnados por DI.

Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tiempo de carborreducción (h)	Fuente de carbono
550-750	1	1	CNF
750	1-10	1	CNF
750	10	1-18	CNF
650	1	1	CNT
750	1	1	rGO
800	1	1	AC

La carborreducción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo (Figura 2-4) utilizando un flujo de 50 ml/(min·g_{cat}) de H₂. El calentamiento se realizó en dos etapas: una etapa de calentamiento rápido hasta los 350 °C (10 °C/min) seguida de una segunda etapa hasta la temperatura de carborreducción (siguiendo la rampa de calentamiento establecida en la Tabla 2-1). Una vez alcanzada la temperatura, el periodo isoterma se mantuvo de 1 a 18 h. Una vez carborreducido, el catalizador se pasivó con una mezcla de O₂/N₂ (1% v/v) a temperatura ambiente con un flujo de 24 ml/(min·g_{cat}) durante 2 h con el fin de evitar la oxidación de la fase Mo₂C al entrar en contacto con el aire.



Figura 2-4. Reactor de lecho fijo empleado para la CHR.

La carborreducción de los materiales impregnados por HT y HT+EG se realizó siguiendo la misma metodología que los impregnados mediante DI, 750 °C, rampa de 1°C/min y 1 hora.

2.2.1.6 Hidrodesoxigenación catalítica de guayacol sobre catalizadores basados en Mo₂C/NMC

La actividad catalítica de los materiales preparados se evaluó en un reactor a presión serie EZE SEAL REACTOR de 100 ml (Parker Autoclave Engineers, Figura 2-5). Para ello, se introdujo al reactor una disolución de 1,2 de guayacol (>99,9%) y 40 ml de n-decano (99,9 %) junto a 0,2 g de catalizador. El aire del reactor se purgó con N₂ y posteriormente se presurizó con H₂, hasta alcanzar los 20 bares a temperatura ambiente. La actividad catalítica se evaluó a 300 °C (con una rampa de calentamiento de 15 °C/min), 20 bar H₂ antes del calentamiento (32 bar durante el experimento), durante 2h, bajo una agitación vigorosa (1000 rpm). Al finalizar el tiempo de reacción el reactor se dejó enfriar por convección, una vez frío se liberó la presión y el líquido de reacción se filtró y analizó mediante cromatografía de gases (Clasus 5080 Perkim Elmer) equipado con una columna capilar elite 5 de 30 m con un diámetro de 250 μm y un detector FID (detector de ionización de llama) tal como se detalla más adelante en el apartado 2.2.1.7.4.

Además, se realizaron experimentos en blanco (en ausencia de catalizador) y con los soportes. en las mismas condiciones de operación. Estos experimentos permitieron evaluar la posible reactividad del guayacol en ausencia de catalizador y la actividad catalítica de los soportes.

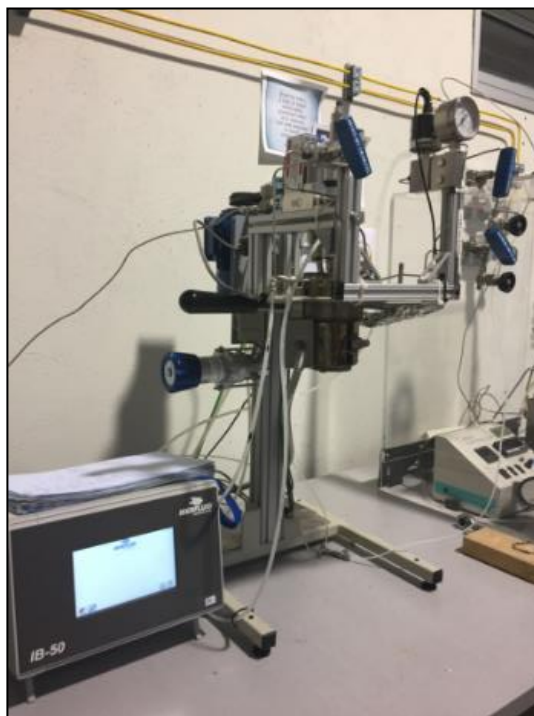


Figura 2-5. Reactor a presión de 100 ml empleado en la HDO.

Para el análisis de los resultados, se ha utilizado la conversión de guayacol (%), el rendimiento a productos (% m/m), la eficiencia en la eliminación de oxígeno (Ratio HDO %) y el rendimiento específico a producto (RSP % m/m), cuyas fórmulas se describen a continuación. La desviación estándar de la conversión de los ensayos catalíticos fue determinada mediante la repetición de tres ensayos de HDO (la desviación estándar de la conversión $\sigma=0,033$).

La conversión fue definida como el porcentaje de guayacol reaccionado. Donde $n_{GUA\ i}$ son los moles de guayacol introducidos al reactor y $n_{GUA\ f}$ son los moles de guayacol en el líquido después de la reacción.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_{GUA\ i} - n_{GUA\ f}}{n_{GUA\ i}} \quad \text{Ecuación 2-1}$$

El rendimiento de los productos se calculó en base másica, donde m_i es la masa de producto i en el líquido final y $m_{GUA\ i}$ es la masa de guayacol introducida al reactor.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{m_i}{m_{GUA\ i}} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

La eficiencia en la eliminación de oxígeno durante la reacción de HDO se define como la ratio HDO. Donde $m_{O\ i}$ es la masa inicial de oxígeno del guayacol introducidos en el reactor y $m_{O\ f}$ es la masa de oxígeno en el líquido final.

$$\text{Ratio HDO (\%)} = \frac{m_{O_i} - m_{O_f}}{m_{O_i}} \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Con el objetivo de calcular el rendimiento a productos normalizado por cantidad de Mo, se calculó el rendimiento específico en base másica. Donde m_i es la masa de producto i y m_{Mo} es la masa de Mo alimentada al reactor.

$$RSP \left(\frac{g \text{ de producto}}{g_{Mo}} \right) = \frac{m_i}{m_{Mo}} \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Finalmente, se realizó un estudio paramétrico de la HDO de guayacol empleando un catalizador de Mo_2C soportado en CNF preparado en las condiciones optimizadas. Para ello, se usó el mismo reactor a presión (Figura 2-5), empleando en este caso una vasija de 300 ml. Además, se acopló un sistema de toma de muestras, que permitía extraer un pequeño volumen de líquido (5 ml) para análisis, permitiendo así el seguimiento de la reacción con el tiempo (Figura 2-6). Se analizaron cuatro variables: cantidad de catalizador, presión de hidrógeno, temperatura de reacción y relación H_2 /guayacol.

Para ello, se emplearon 200 ml de una disolución del 3% v/v de guayacol en n-decano y distintas cantidades de catalizador (entre 0 y 0,15 g de catalizador por g de guayacol). La presión inicial de (20-60 bar) varió durante el experimento entre 60 y 120 bar dependiendo de la temperatura del ensayo (270-330 °C). Para evaluar el comportamiento catalítico con el tiempo, se tomaron alícuotas de 5 ml del líquido de reacción a distintos tiempos durante 3 h.

Por último, para evaluar el efecto de la ratio H_2 /guayacol (1,51-13,60 mol H_2 /mol guayacol) se modificó tanto el volumen del medio (120-200 ml) como la presión inicial de H_2 20-60 bar. En este caso, los experimentos se llevaron a cabo sin toma de muestra durante 2 h a 300 °C y utilizando 0,15 g catalizador/ g guayacol.

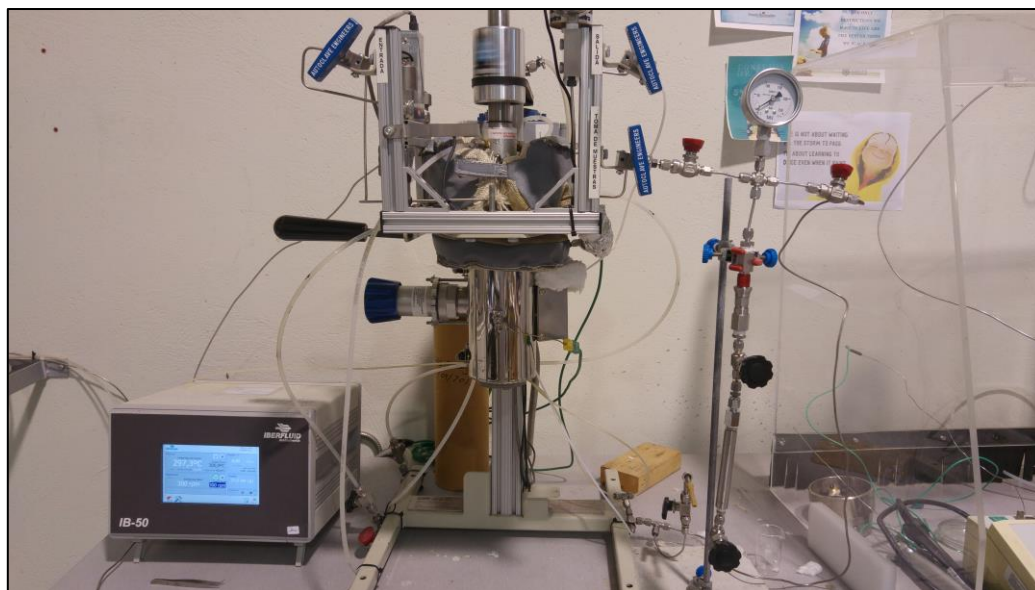


Figura 2-6. Reactor a presión de 300 ml y sistema para la toma de alícuotas del líquido de reacción

Los líquidos obtenidos en las alícuotas y tras la reacción, se analizaron por cromatografía de gases. La Tabla 2-2, resume las condiciones utilizadas en los experimentos del estudio paramétrico.

Tabla 2-2. Resumen de las condiciones experimentales del estudio paramétrico.

g catalizador/ g guayacol	Presión de H₂ (bar)	Volumen (ml)	Temperatura (°C)
0-0,15	20	200	300
0,15	20-60	200	300
0,15	30	200	270-330
0,15	20-60	120-200	300

2.2.1.7 Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas y equipos empleados para la caracterización de los soportes, los catalizadores y el líquido obtenido después de la HDO de guayacol.

2.2.1.7.1 Caracterización de los soportes

Las propiedades texturales de los soportes se midieron mediante fisisorción de N₂ en un Micrometrics ASAP2020 a 77 K. El área específica (S_{BET}) se calculó mediante la ecuación propuesta por Brunauer-Emmett y Teller a la rama de adsorción de la isoterma (Brunauer, Emmett, and Teller 1938). El volumen total de poro (V_t) se calculó considerando todo el rango de la isoterma y la distribución de tamaños de poro, fue obtenida mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) determinando la geometría de los poros como tipo

rendija. En el caso del óxido de grafeno reducido, también se realizó una fisisorción con CO₂ para analizar la superficie total de microporos.

La naturaleza de los grupos oxigenados se analizó mediante desorción a temperatura programada (TPD). Los perfiles de TPD de los diferentes soportes se obtuvieron en el equipo Autochem II (Micrometrics). La muestra se calienta hasta 900 °C bajo un flujo de He de 100 ml/min; la rampa de calentamiento empleada en los ensayos fue 10 °C/min. El ajuste del perfil se realizó utilizando curvas gaussianas y un ajuste no lineal basado en el algoritmo de Levenberg-Marquard. Para el ajuste se tuvo en consideración que los grupos carboxílicos anhídros desorben tanto en forma de CO como CO₂ en una ratio 1:1, por lo que las áreas en ambos perfiles deben ser iguales.

La morfología de los materiales de carbono se determinó mediante microscopía de alta resolución HRTEM por medio del microscopio JELO-2000 FXII operando a 200 KeV (EINA-Universidad de Zaragoza) y el microscopio Tecnai F30 (FEI) a 300 KeV (INA-Universidad de Zaragoza) provistos ambos con un analizador EDX, que permitió evaluar la naturaleza de la muestra.

El contenido metálico del soporte, proveniente del catalizador empleado en su síntesis, antes y después de los tratamientos se determinó mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en un equipo Espectroblue (AEMETEK) después de una fusión con peróxido de sodio.

El XRD (Difracción de Rayos-X) se llevó a cabo en un equipo Bruker D8 powder Advance. Los espectros se analizaron desde 10° hasta 80° salvo para el óxido de grafeno sin reducir, que se amplió el espectro hasta 90°. Cada 0,05° se obtiene una medida cuyo tiempo de adquisición era 3s. La deconvolución de los picos se realizó mediante el ajuste de la función Split Pseudo-Voigt que divide el pico a analizar, normalmente el 002, después de eliminar el aporte del material amorfo mediante la substracción de la línea base aplicando el polinomio de Chebyshev.

Además, se caracterizó la superficie del soporte mediante espectroscopia fotoeléctronica de rayos X (XPS) utilizando un equipo ESCAPlus (OMICRON) equipado con un analizador hemisférico de energía electrónica. La fuente no monocromática de MgK opera a 15 kV y 10 mA y la muestra se analiza bajo alto vacío (< 5·10⁻⁹ Torr). Se analizaron más detalladamente las regiones de C 1s y O 1s mediante la modificación del paso a 20 eV. El tratamiento de los espectros se realizó con el software CASA XPS. Se utilizó el carbono grafitico (C-C) en la posición 284,5 eV para la calibración de la energía de enlace y se aplicó la línea base tipo Shirley en la determinación y cuantificación de las regiones.

2.2.1.7.2 Caracterización del material impregnado

Con el objetivo de profundizar en el mecanismo del proceso de carborreducción, se caracterizó el material impregnado. La Tabla 2-3 muestra las distintas condiciones seleccionadas en los ensayos de termogravimetría (TGA) utilizando un flujo de 50 ml/min de H₂/He (10 % v/v) en una termobalanza TG 209 F1 Libra (NETZSCH) a la que, en algunos ensayos, se acopló a un detector

de masas (MS) Autochem Analyzer II 2920 (MICROMETRICS). El material (10 ± 1 mg) se introdujo a la termobalanza y se calentó hasta la temperatura deseada, utilizando una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En el caso de material impregnado con AHM en nanomateriales de carbono (AHM/NMC), el material resultante del ensayo TGA se analizó por XRD en un difractor Brucker D8 Advance Series. Los patrones de difracción obtenidos en el rango de $20\text{-}80^{\circ}$ ($0,05^{\circ}$ cada 3 s) se procesaron mediante el software DIFRACT PLUS EVA 8.0 y TOPAS.

Tabla 2-3. Condiciones de los ensayos de TGA.

Material	T^a (°C)	Tiempo (h)	Estudio
AHM/CNF	550-750	10	-
AHM/CNF	1000	-	TGA-MS
AHM/NMC	600-850	2	TGA y XRD
AHM/CNF _{HCl}	750	1	TGA-MS
AHM/CNF _{HNO3}			
AHM/CNF _{N2}			

El contenido de molibdeno impregnado, así como las trazas de catalizador empleadas en la producción del soporte, se determinaron mediante ICP-OES en el equipo mencionado anteriormente.

2.2.1.7.3 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se analizaron utilizando las técnicas descritas en los apartados anteriores. La determinación de las fases cristalinas y su tamaño medio se realizó mediante XRD; la cuantificación de la fase metálica se llevó a cabo por ICP-OES y las propiedades texturales se determinaron mediante fisisorción con N₂. Además, se caracterizó la superficie del catalizador mediante XPS analizando en detalle las regiones de Mo 3d, C 1s y O 1s.

Por último, la morfología de los catalizadores fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) mediante un equipo Tecnai F30 (FEI). Las imágenes de campo oscuro anular de grandes ángulos (HAADF) se obtuvieron trabajando a 300 KeV y la naturaleza metálica de las partículas en las imágenes HAADF-STEM se determinó mediante espectroscopia de Rayos X (EDX).

2.2.1.7.4 Caracterización del líquido resultante de la hidroxigenación de guayacol

Para la determinación de la composición final del líquido obtenido en las reacciones de HDO se utilizó cromatografía de gases (GC). Inicialmente, se identificaron los compuestos presentes en el líquido mediante su inyección en un cromatógrafo Varian CP 3800 GC acoplado a un espectrómetro de masas (MS) Varian Saturn 2200. Para la identificación de los compuestos en un tiempo de retención concreto se emplearon los datos suministrados en la librería NIST con una coincidencia mayor a 900 (*Match factor* >900). Una vez determinados los tiempos de retención de los compuestos más relevantes, su cantidad se determinó mediante el uso de rectas de calibrado

(ciclohexano, benceno, tolueno, fenol, guayacol y catecol). Para ello se inyectaron distintos patrones en concentraciones conocidas en un GC Perkin Elmer Clarsus 5800 equipado con un detector de llama (FID). En la columna utilizada, debido a la similar temperatura de ebullición del ciclohexano y el benceno, estos eluyen con el mismo tiempo de retención no siendo posible su separación, por lo que se agruparon como ciclohexano+benceno.

La Figura 2-7 se muestra un cromatograma típico obtenido tras la reacción de HDO a 300 °C. Los primeros compuestos en eluir son el ciclohexano y el benceno, que comparten el mismo tiempo de reacción, por lo que se expresaran siempre juntos como ciclohexano+benceno. Antes del disolvente (que eluye en un tiempo de 10 min) aparecen los picos de tolueno, anisol, ciclohexanol, metil ciclohexanol y fenol. Tras el disolvente, se encuentran los picos de orto- y para- cresol, que se agrupan en un solo compuesto, el guayacol, el catecol y el xilenol. En los últimos 10 min de cromatograma aparecen pequeños picos de compuestos de alto peso molecular, que representan menos del 1 % del área total, por lo que no se determinó su composición química ni se consideraron como productos de reacción.

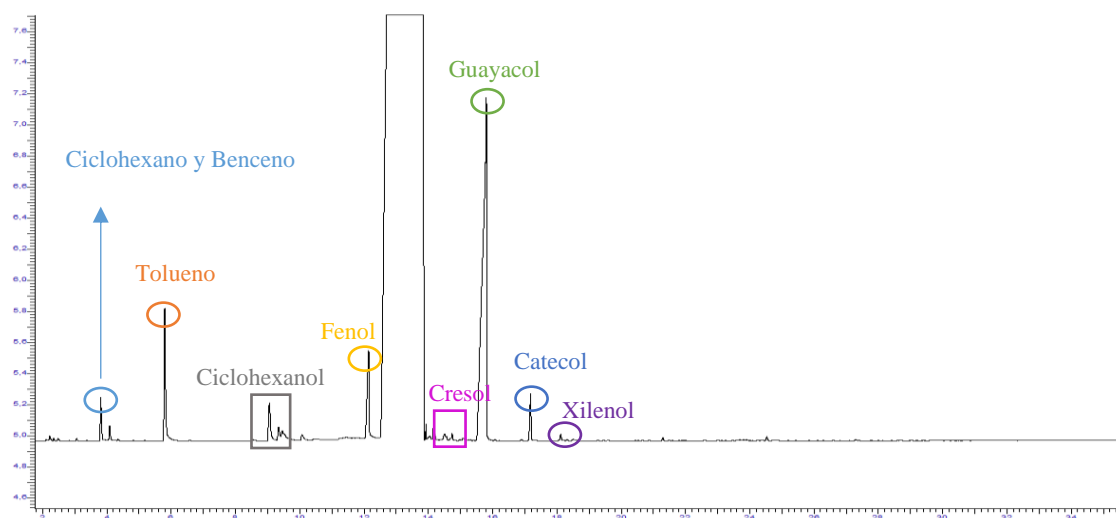


Figura 2-7. Cromatograma del líquido resultante en la HDO de guayacol.

La correlación entre los resultados obtenidos en ambos equipos pudo llevarse a cabo debido a que se utilizó la misma columna (elite 5 de 30 m con un diámetro de 250 µm) en ambos GC. Antes de la inyección de la muestra en los GC, el catalizador usado en la reacción se recuperó mediante filtración (filtro de microfibra de vidrio Whatman < 0.2 nm). La muestra líquida se vaporiza a 300 °C y se introduce a la columna a 40 °C, empleando una ratio de separación (split) de 1/19. La rampa de calentamiento del horno fue establecida con el objetivo de conseguir una completa separación de todos los compuestos; para ello al principio se mantuvo durante 2 min a 40 °C para permitir la elución de los compuestos más volátiles; posteriormente, la columna se calienta hasta 275 °C con una rampa suave de 5 °C/min, y por último, una rampa rápida de 15 °C/min hasta 330

°C. Esta temperatura se mantuvo durante 5 min para asegurar la completa elución de los compuestos más pesados.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Influencia del soporte en la carborreducción de catalizadores Mo₂C/NMC

En este apartado se presenta un estudio de la influencia del soporte en la síntesis de los catalizadores basados en Mo₂C y su posterior uso como catalizador en la HDO de guayacol. Primero se determinaron las propiedades de los soportes y luego se realizó un estudio termogravimétrico para determinar la temperatura necesaria para la correcta formación de la fase Mo₂C. Posteriormente, se sintetizaron los catalizadores mediante carborreducción y se evaluaron en la HDO de guayacol a 300 °C, 20 bar y 2 h.

Tanto la caracterización de los materiales como los resultados de la actividad catalítica de los mismos que están incluidos en esta sección, se encuentran detallados en el **artículo I**.

2.3.1.1 Propiedades y caracterización de los NMC

En primer lugar, se determinaron las propiedades texturales de los materiales carbonosos. En el caso de utilizar N₂ como adsorbato, se determinó la S_{BET} y el V_t de todos los NMC (Tabla 2-4). Cada soporte muestra unas propiedades únicas: el AC muestra una elevada S_{BET} junto con el mayor V_t, las CNF y los CNT, dos estructuras filamentosas producidas por deposición de carbono sobre un catalizador, presentan unas propiedades texturales similares mientras que el rGO presenta una baja S_{BET} debido a la gran cantidad de microporos que posee (76 m²/g calculado con Dubinin-Radushkevich al utilizar como adsorbato el CO₂). El análisis de los soportes por XPS muestra que la superficie está mayoritariamente compuesta por C y O. Sin embargo, también se detectaron contribuciones minoritarias de compuestos tales como el N y S (rGO), P y B (AC) Ni, Co y Al (CNF). El contenido metálico proviene del catalizador empleado en la descomposición catalítica de metano que no se consiguió eliminar completamente; el resto de elementos proviene de las distintas funcionalidades creadas con los tratamientos oxidativos.

Tabla 2-4. Propiedades físico-químicas de los NMC.

NMC	TGA	XPS (at. %)					Fisisorción N ₂	
	Contenido metálico (%)	C	O	S	N	Otros	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
CNF	1,69	93,2	4,8	0,0	0,0	2,0	99	0,463
CNT	3,73	95,0	4,3	0,0	0,7	0,0	104	0,590
rGO	0,58	70,3	20,5	6,7	2,5	0,0	23	0,105
AC	1,44	90,7	7,4	0,0	0,0	1,9	1230	0,913

Adicionalmente, se observaron las propiedades morfológicas de los NMC mediante microscopía de alta resolución HRTEM (Figura 2-8). Las CNF presentan una morfología de tipo *fishbone*, en la que los planos grafénicos se apilan formando un ángulo de ca. 40° con respecto al eje central. Este soporte muestra un hueco interno de aproximadamente 6 nm de diámetro, y un diámetro

externo de entre 20 y 30 nm. Del mismo modo, los CNT producidos muestran un hueco interno de 5-8 nm de diámetro. Sin embargo, los planos grafénicos se apilan casi completamente paralelos al eje, en un rango de 8 a 20 planos grafénicos que se superponen para dar un diámetro externo de entre 10-15 nm. El rGO (sintetizado por el método de Hummers modificado) muestra una apertura completa de prácticamente todos los CNT, dando lugar a un material grafénico constituido por 4-6 capas que se superponen formando una gran cantidad de pliegues. El soporte comercial (AC) muestra una estructura carbonosa menos definida; el carbono se agrega dando lugar a un material semi- amorfo de un tamaño superior a 500 nm, debido a que, está conformado por pequeños cristales grafíticos organizados de manera desordenada, lo que crea una textura rugosa, con numerosos huecos y recovecos.

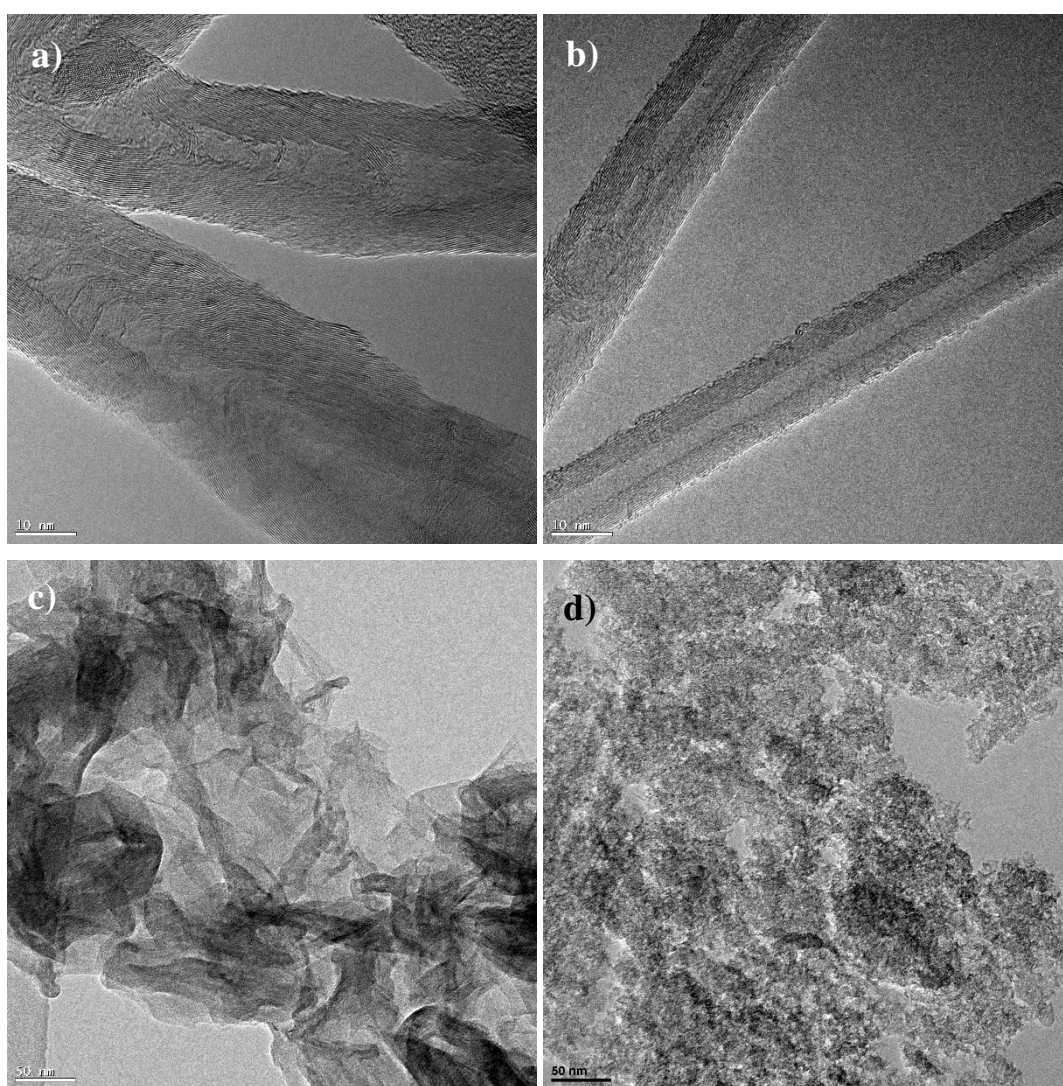


Figura 2-8. Imágenes HRTEM de los NMC: a) CNF, b) CNT, c) rGO y d) AC.

2.3.1.2 Estudio de la carborreducción soportes impregnados con AHM

Debido al amplio rango de temperaturas usadas en la bibliografía para la CHR de catalizadores de Mo₂C soportados en materiales de carbono, se realizó un estudio preliminar de la influencia de esta variable en la CHR de los materiales impregnados (AHM/NMC).

Para comprender el proceso de carborreducción se realizó un estudio del perfil TGA-MS del material impregnado (previo a la carborreducción) con AHM en la CNF mediante impregnación vía seca (DI). En Figura 2-9 se muestra la evolución con la temperatura de las masas m/z= 16, 17, 18, 28 y 44 relacionadas con el CH₄, NH₃, H₂O, CO y CO₂ y en la que se pueden observar 3 zonas.

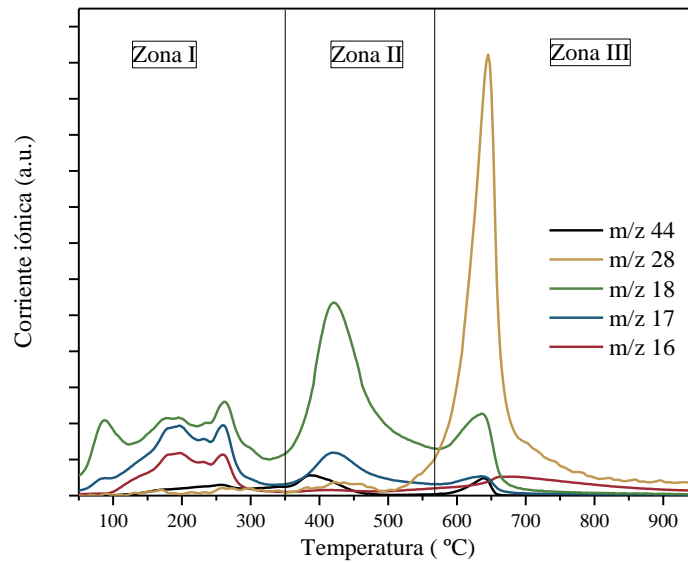
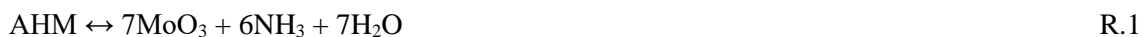


Figura 2-9. Evolución de las especies gaseosas determinadas mediante TGA-MS durante la CHR con 10% v/v de H₂ de los materiales impregnados.

La primera zona por debajo de 350° C corresponde a la descomposición del AHM en MoO₃ (R.1), y en ella se observan señales de m/z= 16, 17 y 18 debidas a la formación de NH₃ y H₂O. La segunda zona, en el rango de 350-560 °C, corresponde a la reducción del MoO₃ en MoO₂ (R. 2) y en ella se observan dos picos (m/z= 17 y 18) centrados a 425 °C, ambos atribuidos a la generación de H₂O en esta reacción. Por último, la tercera zona corresponde a la carborreducción de MoO₂ en Mo₂C (R. 3). En ella se observa un intenso pico m/z=28 (686 °C) relacionado con la

formación de CO durante la carborreducción, un pico $m/z=18$ relacionado con el H_2O y una señal poco intensa $m/z=16$ atribuida a la formación de CH_4 debido a la gasificación de la CNF (R. 4).



Por tanto, es posible conocer la temperatura de carborreducción mínima necesaria mediante el seguimiento de la $m/z=28$. Por ello, se evaluó el comportamiento de los materiales impregnados mediante este estudio de TGA-MS con un flujo de H_2/He $10^\circ C/min$ hasta $900^\circ C$ (Figura 2-10). Cada soporte muestra un perfil diferente: tanto la temperatura en la que empieza el pico como la temperatura máxima difieren según el soporte de carbono empleado en la formación del carburo. Para el AC, la señal de CO empieza sobre los $500^\circ C$, para los nanofilamentos empieza sobre los $560^\circ C$ y para el rGO la temperatura de inicio es $630^\circ C$; sin embargo, la temperatura a la que la señal de CO es máxima es muy similar para todos los soportes entre $625-645^\circ C$, excepto para el rGO que es $725^\circ C$. Estas diferencias pueden ser causadas por el contenido en oxígeno de los soportes, ya que el soporte que mostraba un menor contenido de oxígeno mostró la menor temperatura de aparición del CO. Este factor puede influir en la dispersión e interacción entre el precursor de Mo y el soporte, por lo que podría afectar a la evolución de CO durante la formación del carburo.

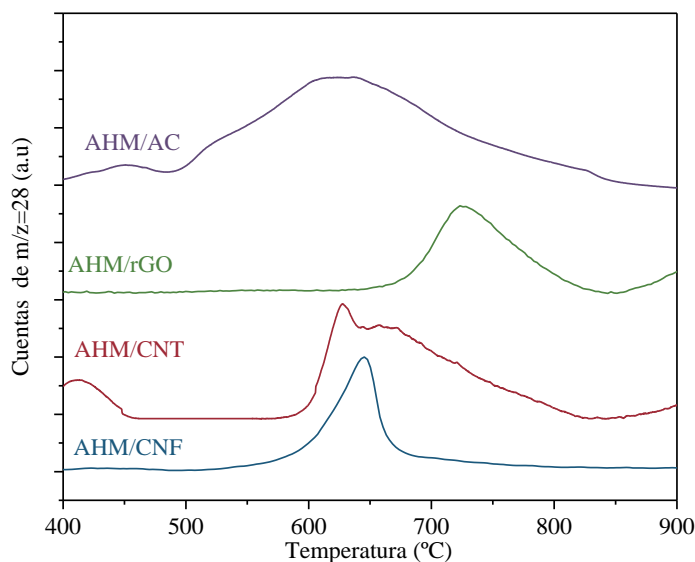


Figura 2-10. Evolución de la masa $m/z=28$ de los materiales AHM/NMC.

Asimismo, se detectó la aparición de la masa $m/z=16$ relacionada con la formación de CH_4 debida a la gasificación del material carbonoso, lo que puede traducirse en una disminución de la masa

durante el proceso. Con el fin de determinar la extensión de dicha gasificación, se realizó también un estudio de termogravimetría bajo una atmósfera de hidrógeno del 10 % v/v (Figura 2-11) a distintas temperaturas del material AHM/NMC (previo a la carborreducción).

La transformación de AHM/NMC (10,0 % m/m de Mo) a Mo₂C/NMC conlleva una pérdida de masa teórica del 5,4% (AHM→ MoO₃→MoO₂→Mo₂C); sin embargo, todos los materiales exhibieron mayores pérdidas de masa, que se atribuyeron a la gasificación del soporte de carbono. La gasificación es un parámetro clave a considerar en la CHR, ya que puede modificar no sólo la porosidad del catalizador, sino que además, dificulta el control de la carga de Mo, reduciendo la superficie del catalizador y empeorando la dispersión del Mo en la superficie del soporte. Además, puede aumentar el tamaño del cristal β-Mo₂C debido a un aporte de CH₄ en el proceso de carborreducción.

Por tanto, se analizaron los cambios de peso sufridos por los materiales de AHM/NMC después de un período isoterma de 2 h a diferentes temperaturas de CHR (Figura 2-11 a).

La CNF fue el soporte más estable térmicamente, con una pérdida de masa de entre el 13.0-14.3 % m/m en función de la temperatura final de carborreducción. Sin embargo, el resto de los soportes no mostraron esa estabilidad. El rGO muestra un incremento en la pérdida de masa directamente proporcional a la temperatura, llegando a perder el 66 % de la masa siendo una de las causas más probables la eliminación de una gran cantidad de grupos funcionales durante el proceso CHR. Asimismo, el AC muestra una pérdida de masa muy alta. Esto se asocia a una elevada gasificación del material debido a su estructura pseudoamorfa. Por último, el AHM/CNT muestra una pérdida de masa muy superior a los demás, llegando a disminuir hasta el 83.5 % muy probablemente debido a que el mayor contenido metálico presente en este soporte (3,73 % de Fe/Mo, determinado por TGA) favorece la gasificación.

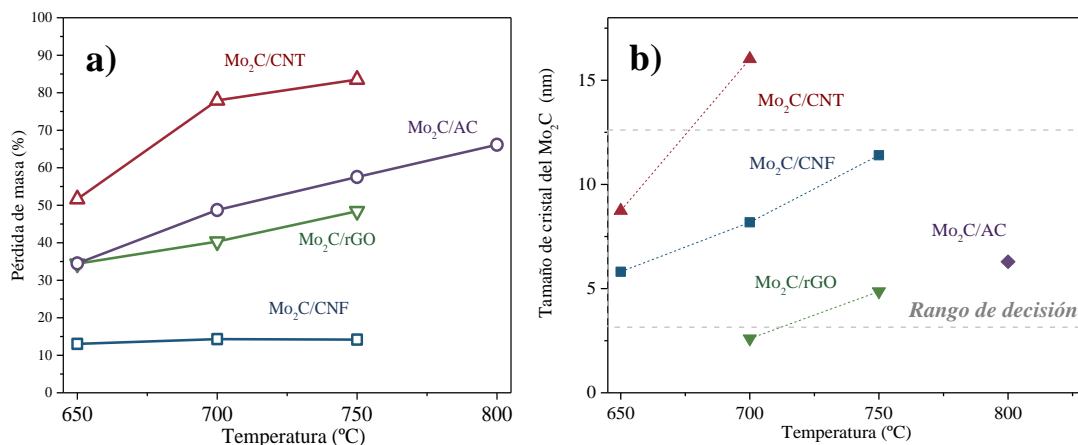


Figura 2-11. Pérdida de peso (a) y tamaños cristalinicos del Mo₂C (b) en función del soporte carbonoso y la temperatura.

Aunque minimizar la gasificación es importante, también lo es formar unos cristales de Mo_2C lo suficientemente activos para desoxigenar el guayacol. Por este motivo, después de la termogravimetría, se analizaron los materiales resultantes para comprobar el tamaño de dominio cristalino el Mo_2C (Figura 2-11 b). En el caso de obtener tamaños de cristal por debajo del límite de detección (< 2 nm) no se han mostrado los datos. En general, un aumento de la temperatura de carborreducción implica un aumento en el tamaño de los cristales $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, aunque según la naturaleza del soporte este aumento es más marcado. Tanto el $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ como el $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ presentan, en todo el rango de temperaturas estudiado, unos cristales mayores a 5 nm, mientras que el $\text{Mo}_2\text{C}/\text{rGO}$ y el $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ no muestran señal cristalina de esta fase hasta alcanzar cierta temperatura. En el caso del $\text{Mo}_2\text{C}/\text{rGO}$, es necesaria una temperatura de 700 °C para formar cristales de 2,6 nm; mientras que para el $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ necesita una temperatura de 800 °C para formar cristales de tamaño superior a 2 nm.

La gasificación excesiva del soporte dificulta el control de la carga de Mo, reduciendo la superficie del catalizador y empeorando la dispersión de Mo en la superficie del soporte. Por lo tanto, debe evitarse en la medida de lo posible la gasificación del carbono para lograr el mejor comportamiento catalítico. Sin embargo, la formación de un cristal $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ activo en la HDO también es importante, siendo estos de un tamaño cercano a 10 nm (Ochoa 2018).

Con el objetivo de sintetizar catalizadores con los valores de tamaño cristalino cercanos a 10 nm, se seleccionaron distintas temperaturas de CHR para cada material impregnado. Además, se tuvo en cuenta que la pérdida de masa fuera la menor posible. Así, la temperatura de CHR para los catalizadores soportados en CNT y CNF fue de 650 y 750 °C, respectivamente. Sin embargo, con los otros materiales fue necesario encontrar una solución de compromiso ya que no fue posible obtener cristales de 10 nm. Así, la temperatura seleccionada para el material impregnado en rGO fue de 750 °C, a pesar de que se obtuvieron cristales relativamente pequeños $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (4,9 nm) y una pérdida de masa del 48,4%. Finalmente, en el caso del AC, sólo temperaturas superiores a 800 °C dieron lugar a que los cristales de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ superaran el límite de detección, por lo que se seleccionó esta temperatura como la óptima, lo que dio lugar a unos cristales de 6,3 nm y a una pérdida de peso del 66,1%.

2.3.1.3 Caracterización de los catalizadores preparados mediante CHR

Una vez seleccionadas las temperaturas de la CHR, los materiales AHM/NMC fueron carborreducidos en un reactor de lecho fijo, utilizando una rampa de calentamiento rápida de 10 °C/min hasta 350 °C seguida de una rampa lenta de 1 °C/min hasta la temperatura de carborreducción. Con el objeto de minimizar la gasificación, el tiempo de carborreducción se redujo a 1 h. Los resultados de caracterización de los materiales tras la carborreducción se resumen en la Tabla 2-5. Tanto el cambio de condiciones como la utilización de H_2 puro

modificaron el tamaño de cristal resultante con respecto a los valores obtenidos en el estudio en termobalanza. El uso de H₂ puro facilita la transformación del AHM en MoO₂, y por tanto mejora la carborreducción hacia Mo₂C. A su vez, una mejora en la formación de Mo₂C resulta en una mayor gasificación, ya que este cataliza la reacción del H₂ con el soporte carbonoso (Ciembroniewicz 1983; Mordenti 1998). Para todos los catalizadores que sufren una alta pérdida de peso (AC, CNT y rGO), la CHR dio lugar a tamaños de cristal más grandes (12-15 nm) que los obtenidos en el estudio anterior (Tabla 2-5). El catalizador soportado en CNF fue el único material que no mostró un cambio significativo en el tamaño de cristal (10.9 nm) con respecto al estudio en termobalanza, muy probablemente como consecuencia de la gran estabilidad térmica de este soporte en una atmósfera de H₂.

Se analizaron los patrones de difracción de los distintos catalizadores (Figura 2-12) y se determinó su naturaleza mediante la base de datos PDF-4+-ICDD (*Power Diffraction File* del *International Centre for Diffraction Data*). Todos los catalizadores muestran los picos característicos del carbono gráfico (PDF 75-1621) (002), (100), (101), (004) y (110). Si se analizan los cristales de Mo₂C (PDF 71-0242) se puede observar que el pico más intenso se encuentra localizado en 39,4 °, lo que corresponde al plano (101) y denota a la red con una ordenación cristalina hexagonal compacta (β-Mo₂C). Además, esta estructura tiene señales menos intensas en los planos (100), (002), (102), (110), (103), (112), (201) localizadas en 34,56 °, 37,79 °, 52,107 °, 61,19 °, 69,50 °, 74,43 ° y 75,51 ° respectivamente.

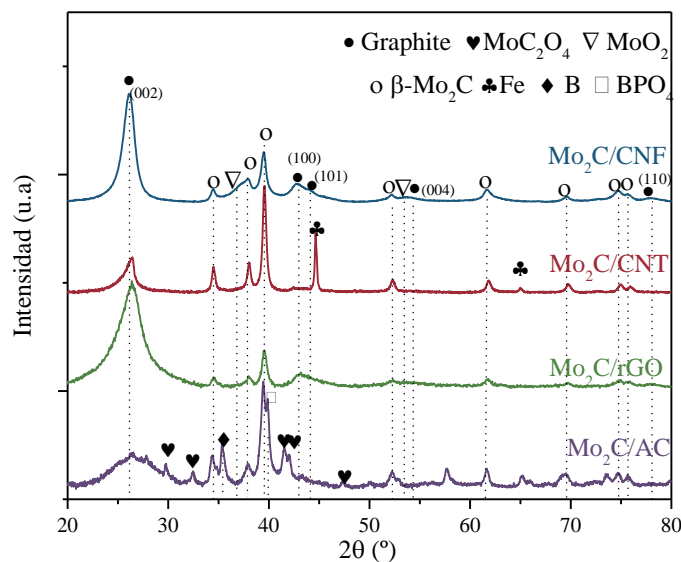


Figura 2-12. Patrones de difracción XRD de los catalizadores sintetizados por CHR a distintas temperaturas.

Además de estas dos señales, el Mo₂C/CNT y Mo₂C/AC también presentan señales propias de otros compuestos. Para el catalizador Mo₂C/CNT se observa una intensa señal perteneciente al Fe, proveniente del catalizador empleado en la síntesis del soporte; y el Mo₂C/AC muestra

impurezas correspondientes a B y BPO₄ muy comunes en este tipo de soporte, aunque también muestra señales correspondientes a MoC₂O₄. Este oxocarburo puede haberse formado durante la CHR indicando una transformación incompleta del MoO₂ a Mo₂C.

Parece obvio que la gasificación promueve la sinterización de los cristales de Mo₂C al reaccionar con el CH₄ formado, al menos para los catalizadores soportados por AC y CNT. La gasificación de los soportes durante la CHR también se puso de manifiesto mediante los resultados del ICP-OES (Tabla 2-5), donde se observó un drástico aumento del contenido de Mo para estos dos catalizadores. Teniendo en cuenta el hecho de que el valor teórico de Mo es del 10,6 % en peso en el catalizador final, el aumento observado es debido a la gasificación parcial del soporte. El hecho de que el catalizador soportado en rGO no siga esta tendencia podría atribuirse a que existe una mayor contribución en la pérdida de peso por la eliminación de grupos oxigenados superficiales que por la gasificación del carbono.

Además, el contenido superficial de Mo se analizó por XPS mediante el análisis del espectro general y la región Mo3d. Los catalizadores muestran composiciones en superficie de Mo en el rango de 2,3-3,2 % at., excepto para el Mo₂C/rGO, que muestra un mayor contenido (6,6% at.). En cuanto al contenido de oxígeno, su contribución se atribuye al aporte de oxígeno en la pasivación y a la formación de especies de MoO_xC_y (Wang 2016a; Qin 2014).

En cuanto a las propiedades texturales, el proceso de CHR conlleva para la mayoría de soportes una ligera disminución en el área superficial (S_{BET}) y en el volumen total de poro (V_t), a excepción del Mo₂C/rGO que muestra un aumento como consecuencia de la formación de micro y mesoporos cuando se eliminan los grupos oxigenados.

Tabla 2-5. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo₂C/NMC.

CHR	CHR		XRD (nm)	ICP-OES (% m/m)	XPS (% atómico)				Fisisorción con N ₂	
	T (°C)	Pérdida de masa (% m/m)	Mo ₂ C	Mo	C	O	Mo	Otros	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
Mo ₂ C/CNF	750	30	10,9	12,9	92,6	5,1	2,3	0,01	64	0,398
Mo ₂ C/CNT	650	70	15,5	25,6	89,7	7,0	3,2	0,14	106	0,551
Mo ₂ C/rGO	750	58	13,6	13,7	69,2	12,5	6,6	11,8	40	0,097
Mo ₂ C/AC	800	70	12,5	23,6	85,8	7,9	3,1	3,13	572	0,653

Por último, se observaron los catalizadores mediante STEM-HAADF. Para determinar el tamaño medio de partícula se consideraron más de 250 partículas mediante la medición de las mismas en las imágenes; cabe mencionar que las partículas menores a 2 nm no fueron consideradas en el estudio.

El catalizador Mo₂C/CNF (

Figura 2-13) muestra una distribución del tamaño de partícula ($4,9 \pm 2,1$ nm) con una alta dispersión en el soporte; asimismo también presenta una gran población de partículas metálicas que cubren homogéneamente la CNF con un tamaño inferior a 2 nm. La naturaleza de estas partículas no pudo ser determinada debido a su pequeño tamaño, ya que se encuentran por debajo del límite de detección del análisis elemental de la superficie realizado mediante EDX. El catalizador Mo₂C/CNT presenta dos tipos de morfologías para las partículas de Mo (apartados c y d resaltados con cuadrados y círculos blancos). En esta última imagen también destacan partículas embebidas en el interior de los CNT (flechas blancas). La naturaleza química de las mismas fue identificada como hierro mediante EDX, por lo que pertenecen al catalizador empleado en la síntesis del soporte.

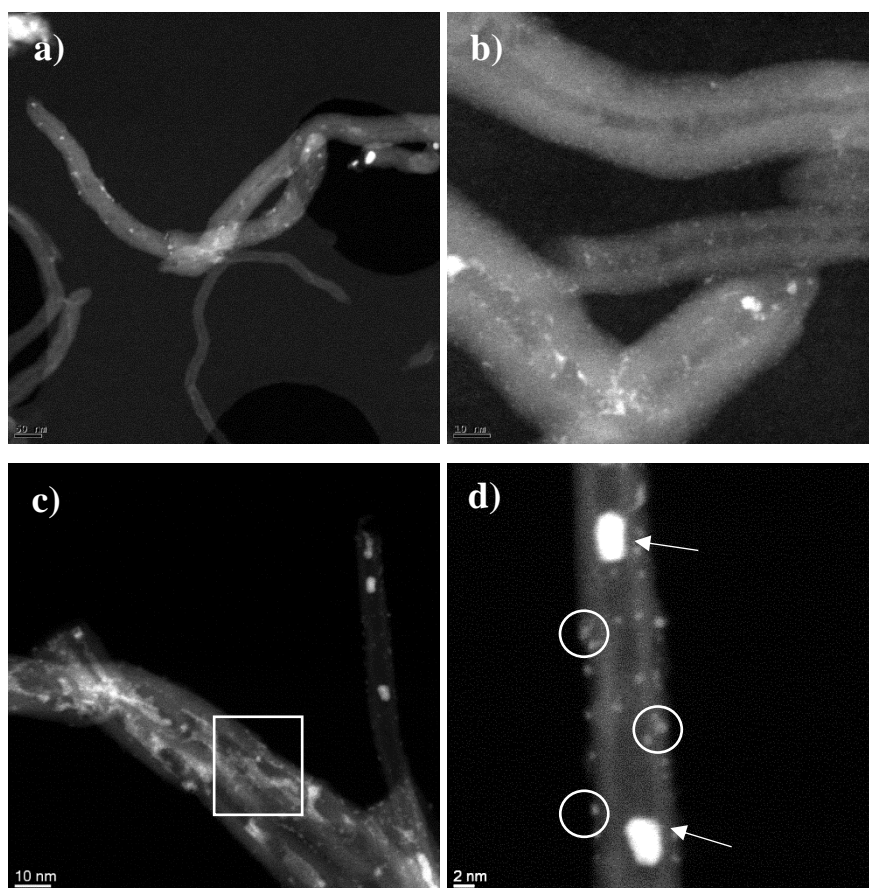


Figura 2-13. Imágenes STEM-HAADF de los catalizadores soportados sobre nanofilamentos: a, b) Mo₂C/CNF y c, d) Mo₂C/CNT.

Los catalizadores Mo₂C/rGO y Mo₂C/AC (Figura 2-14) mostraron una distribución homogénea de nanopartículas muy dispersas de un tamaño comprendido entre 2 y 4 nm. No obstante, la naturaleza de esas partículas analizadas mediante EDX si mostró diferencias. Mientras que en el caso del Mo₂C/rGO sólo se obtuvo señal de Mo, el Mo₂C/AC presentó señales de Mo, C y P.

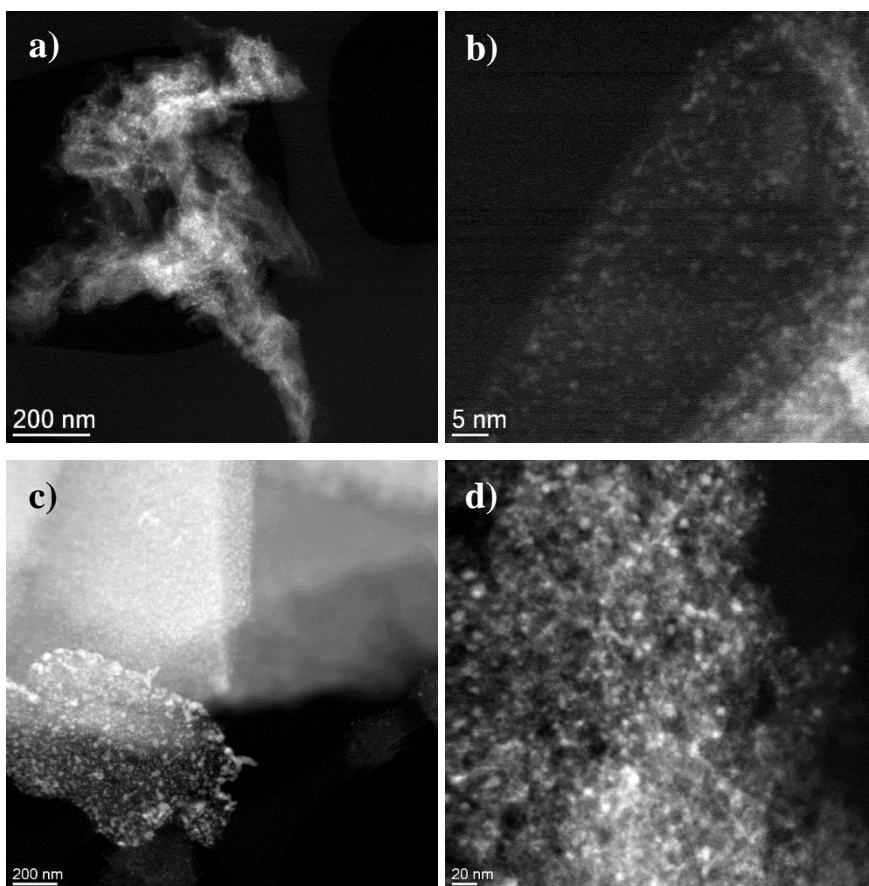


Figura 2-14. Imágenes STEM-HAADF de los catalizadores: a, b) Mo₂C/rGO y c, d) Mo₂C/AC.

2.3.1.4 Comportamiento catalítico de los Mo₂C/NMC

El comportamiento catalítico de estos materiales se evaluó en la HDO de guayacol. Para comprender las rutas de formación de los productos durante la Tesis, se estableció un esquema simplificado de la hidroxigenación de guayacol (Figura 2-15). Los resultados fueron agrupados en función del número de átomos de oxígeno de los productos: aquellos que no contienen ningún átomo de oxígeno (0-O), los que sufren la desoxigenación del –OH o del –OCH₃ (1-O) y aquellos que no muestran una desoxigenación respecto a la molécula de guayacol (2-O).

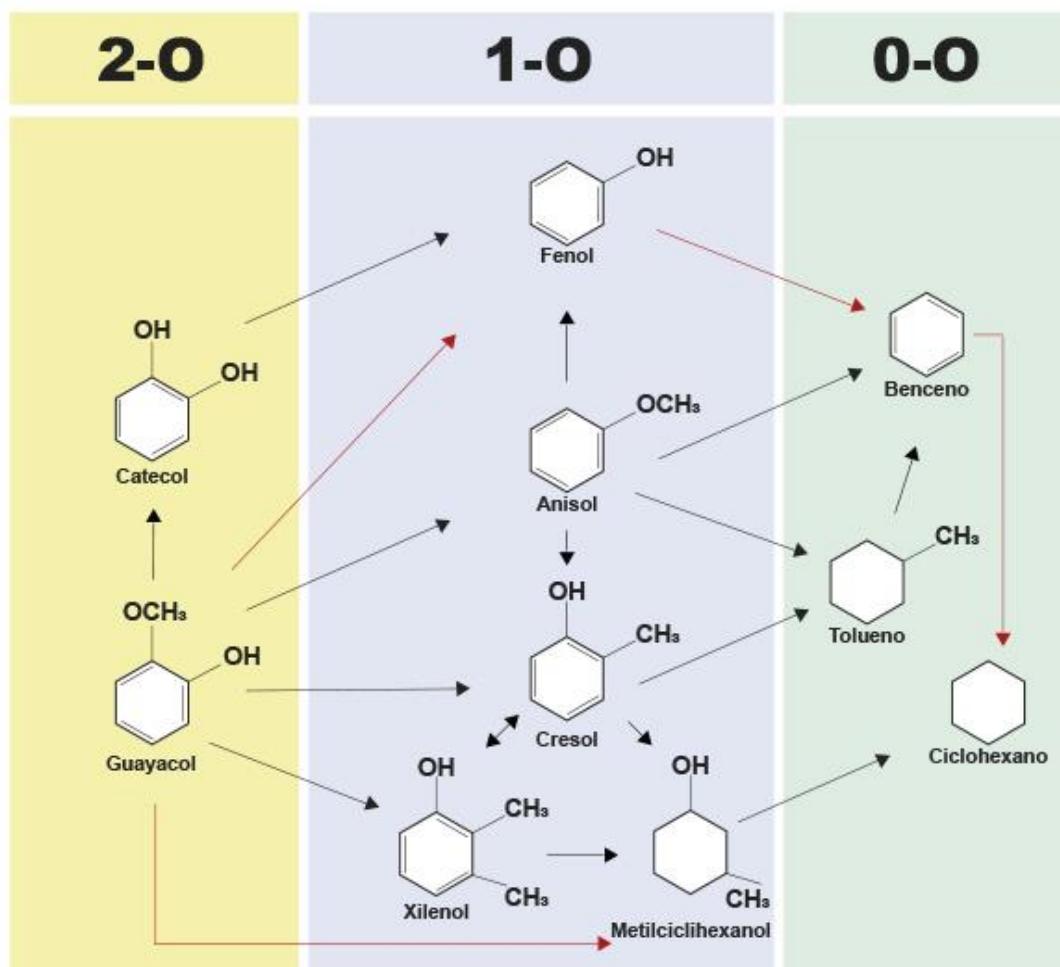


Figura 2-15. Esquema simplificado de los productos obtenidos.

Los resultados de la actividad catalítica de los materiales carborreducidos tras 2 h de reacción a 300 °C y 20 bar de H₂ se resumen en la Tabla 2-6 y la Figura 2-16. La actividad catalítica (conversión de guayacol y ratio HDO) sigue el orden Mo₂C/CNF > Mo₂C/AC > Mo₂C/rGO > Mo₂C/CNT, la misma tendencia que la disminución del tamaño de cristal de Mo₂C. Sin embargo, no es posible limitar la explicación en función de este parámetro ya que las propiedades texturales, la cantidad de Mo total y en la superficie, así como su naturaleza, pueden influir en la actividad catalítica.

Tabla 2-6. Resultados de la actividad catalítica de los materiales Mo₂C/NMC en la HDO de guayacol.

Catalizador	Conversión (%)	Ratio HDO (%)	Balace de masa (%)
Mo ₂ C/CNF	67,0	37,2	83,3
Mo ₂ C/CNT	14,2	9,1	94,3
Mo ₂ C/rGO	20,7	9,6	99,9
Mo ₂ C/AC	42,0	25,0	83,7

Con el catalizador Mo₂C/CNF se obtiene la mayor conversión (67,0 %) con una ratio HDO del 37,2 %. Estos buenos resultados se explican debido a que, además de tener los cristales de Mo₂C más pequeños de entre los catalizadores estudiados, también mostró la mayor concentración de

fases activas de Mo (Mo^{2+} y $\text{Mo}^{\delta+}$) en la superficie (datos no mostrados) y a su vez el bajo grado de gasificación que sufre el soporte, preserva la naturaleza y la morfología del mismo. El siguiente catalizador que mostró una alta conversión fue el $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$. En la reacción de HDO este material alcanzó una conversión del 42,0% y una Ratio HDO del 25,0 %. Cabe destacar que este catalizador mostró una alta concentración de Mo (24 % en peso) con un tamaño de cristal similar al de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ (12,4 nm). No obstante, llama la atención los bajos valores de las fases activas de Mo de la superficie determinadas por XPS que, junto a la naturaleza microporosa de este material, puede explicar la menor actividad catalítica en comparación con los catalizadores soportados en CNF, a pesar de contener la mayor cantidad de Mo. Teniendo en cuenta esta consideración, la accesibilidad de los centros activos sería mayor en la CNF (meso y macroporos) que en la AC (microporos) y por tanto la actividad del catalizador se vería favorecida con el primer soporte.

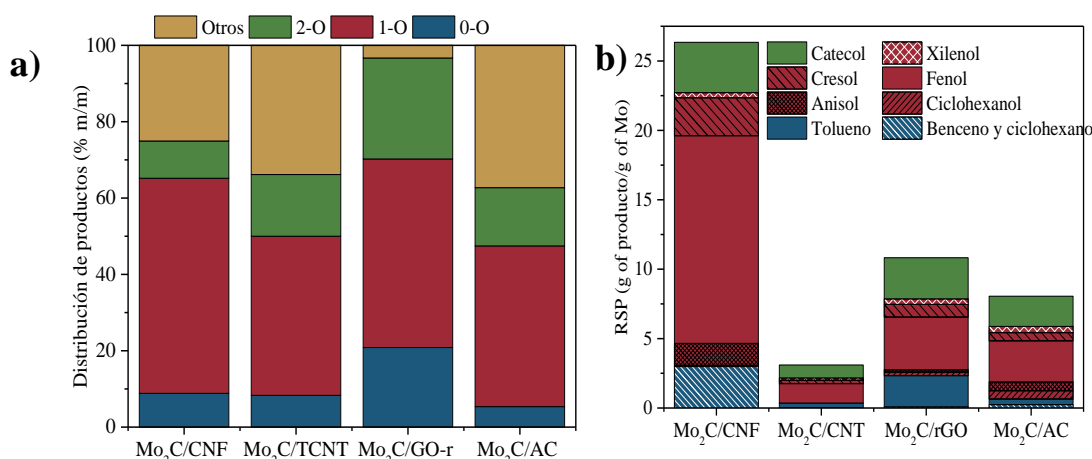


Figura 2-16. Resultados de la actividad catalítica de los $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NMC}$ en la HDO de guayacol a 300 °C, 20 bar de H_2 y 2h. a) Distribucion de productos; b) RSP en base mäsica.

El $\text{Mo}_2\text{C}/\text{rGO}$ mostró una baja actividad catalítica (20,7 % de conversión y 9,6 % de ratio HDO). Según el estudio de microscopia, este material está compuesto en su mayor parte por pequeñas partículas de Mo muy finamente dispersas, cuyo estado de oxidación no es posible dilucidar mediante esta técnica. El difractograma XRD muestra picos de Mo_2C poco intensos, indicativo de que la contribución de esta fase es relativamente baja. Esto parece indicar que este catalizador está formado en su mayoría por nanopartículas de oxocarburos de Mo con una baja actividad catalítica hacia la HDO.

Con el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ se obtiene la conversión y la ratio HDO más bajas (14,2 y 9,1 %, respectivamente), a pesar de que el catalizador exhibió cristales Mo_2C relativamente grandes (15,5 nm) con una concentración similar de fases activas de Mo en la superficie, en comparación con el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ y un S_{BET} relativamente alta (105,9 m^2/g). La gran destrucción del soporte (observada mediante microscopía) influye no sólo en la dispersión de la fase activa, sino

también en su capacidad para actuar como reservorio de hidrógeno para las reacciones de hidrogenación (Kundu 2008), lo que resulta en una menor actividad catalítica. Por otra parte, este material muestra una concentración alta de Fe total y en la superficie debido a la exposición de las partículas originalmente localizadas en el interior de los CNT, debido a la alta gasificación que sufre el soporte. Esto también puede afectar negativamente al comportamiento del catalizador, debido a una adsorción competitiva de las moléculas de guayacol en las partículas de Fe y Mo.

Además de la actividad catalítica, la distribución de productos también se vio afectada por el soporte utilizado, como se muestra en la Figura 2-16. Todos los catalizadores muestran productos parcial y totalmente desoxigenados, siendo el Mo₂C/rGO el que mostró la concentración más alta de 0-O, aunque tampoco es despreciable la concentración de estos para el Mo₂C/CNF y el Mo₂C/CNT (ca. 10 %).

Sin embargo, la composición de los productos 0-O para estos dos catalizadores es completamente distinta: mientras que con el Mo₂C/CNF se favorece la producción de ciclohexano +benceno, el Mo₂C/CNT es más selectivo a tolueno.

El ciclohexano+benceno puede formarse por desmetoxilación del anisol o por deshidroxilación del fenol. Ambas vías de reacción pueden ocurrir ya que se han detectado ambos compuestos. En particular, el catalizador Mo₂C/CNF mostró una concentración relativamente alta de ambos en el líquido final (10 %).

El tolueno puede formarse por deshidroxilación de cresol o por desoxigenación parcial de anisol. Si se observan los productos obtenidos, se detectaron pequeñas concentraciones de anisol para los soportes que presentan altas concentraciones de tolueno (CNT, rGO y AC) mientras que la cantidad de cresol es relativamente más alta. Por tanto, aunque ambas contribuciones pueden ser plausibles, la desoxigenación parcial de anisol se presenta como una ruta más favorecida para estos soportes.

En lo relativo a la formación de catecoles (2-O), mientras algunos autores concluyen que se ven favorecidos por la acidez del soporte (Liu 2014a), otros sostienen que es la naturaleza ácida/básica del Mo₂C lo que favorece su formación (Chang 2013). En ambos casos, el soporte juega un papel crucial en el comportamiento catalítico de los sitios activos de Mo₂C. Para estos catalizadores, la mayor producción de catecoles se obtuvo para el catalizador soportado en rGO, que es el soporte más ácido, seguido por el Mo₂C/CNT y el Mo₂C/AC. No obstante, no se puede descartar la posibilidad de que la actividad catalítica también se vea afectada por otros factores, como el contenido de Mo, el tamaño de los cristales o la cantidad relativa de Mo²⁺/Mo^{δ+}.

El último grupo de productos se denominó Otros. Estos compuestos se calculan por diferencia de masa entre la conversión y la masa final obtenida de los productos identificados. Estos compuestos solubles son de un alto peso molecular y no pueden ser detectados por el GC

(Jongerius 2013). La producción de estos compuestos no identificados se incrementa en la medida en que la conversión aumenta; por tanto, el Mo₂C/AC, que es el material con más conversión, es el que más cantidad de Otros produce (201 mg); sin embargo, presenta el mismo % másico en el líquido resultante que el Mo₂C/CNF (103 mg).

Además, se consideró la cantidad de Mo presente en los catalizadores mediante el cálculo del RSP en base másica (rendimiento a productos específico). Por un lado, el Mo₂C/CNT muestra los menores RSP; mientras que, por otro lado, destaca el comportamiento de la Mo₂C/CNF que muestra unos RSP muy superiores a los otros catalizadores. Al mostrar los resultados mediante este parámetro, el catalizador Mo₂C/AC da lugar a una menor formación de productos por gramo de Mo. Esto puede ser debido a que la actividad catalítica de este material está más promovida por la cantidad de Mo total que por la efectividad de la fase β - Mo₂C.

Si se consideran todos los resultados, tanto en lo que se refiere a actividad como a efectividad (RSP), la CNF destaca como soporte frente a otros materiales como el AC, CNT y rGO. Esto puede ser debido a que presenta una alta estabilidad térmica, lo que permite aumentar la temperatura para desarrollar cristales de β -Mo₂C de mayor tamaño, y a su vez a la poca gasificación preserva la morfología y las propiedades texturales del soporte. Por tanto, el material Mo₂C/CNF se presenta como uno de los materiales más prometedores para la hidroxigenación de guayacol y fue seleccionado para posteriores estudios, tal y como se muestra a continuación.

2.3.2 Estudio de los parámetros de carborreducción en los catalizadores Mo₂C/CNF

Además de la naturaleza carbonosa del soporte, existen otros parámetros que determinan el comportamiento del catalizador después de la carborreducción. Como se ha descrito en el capítulo anterior, las CNF se presentan como uno de los soportes más prometedores en la síntesis de catalizadores de Mo₂C activos en la hidroximetilación de guayacol. Por ello, en este apartado se ha utilizado este soporte para abordar el estudio de la influencia de los parámetros más relevantes en el proceso de carborreducción, tales como la temperatura, la rampa de calentamiento y el tiempo en el periodo isoterma, así como su influencia en las propiedades físico-químicas de los catalizadores resultantes y su impacto en el comportamiento catalítico. Tanto la caracterización de los materiales como los resultados de la actividad catalítica de los mismos que están incluidos en esta sección, se encuentran detallados en los **artículos II y III**.

2.3.2.1 Influencia de la temperatura de carborreducción

De acuerdo con los resultados obtenidos tras TGA-MS de la AHM/CNF (Figura 2-9) se delimitó el rango de temperaturas de carborreducción para este material entre los 550 y los 750 °C. Posteriormente, los catalizadores se prepararon mediante CHR, utilizando una rampa de calentamiento rápida (10 °C/min) hasta 350 °C y una más lenta (1 °C/min) hasta la temperatura deseada, la cual se mantuvo durante 1 h.

Los patrones de difracción XRD de los 5 catalizadores se muestran en la Figura 2-17. Se pueden observar las señales correspondientes a los planos (002), (100), (101), (004) y (110) características del C grafitico (Trucano 1975). También destacan las señales correspondientes al carburo de molibdeno (β -Mo₂C) y el óxido de molibdeno (MoO₂) (Chang 2013). Los catalizadores carborreducidos a bajas temperaturas (550 y 600 °C) muestran señales poco intensas de MoO₂ que van desapareciendo para dar lugar a picos de β -Mo₂C a partir de 650 °C. Por otra parte, el análisis del tamaño cristalino (Tabla 2-7) muestra que a temperaturas más elevadas se produce una sinterización de la fase activa dando lugar a cristales más grandes tras la CHR, desde 6,7 nm en el caso del catalizador carborreducido a 650 °C hasta 10,9 nm en el caso de 750 °C.

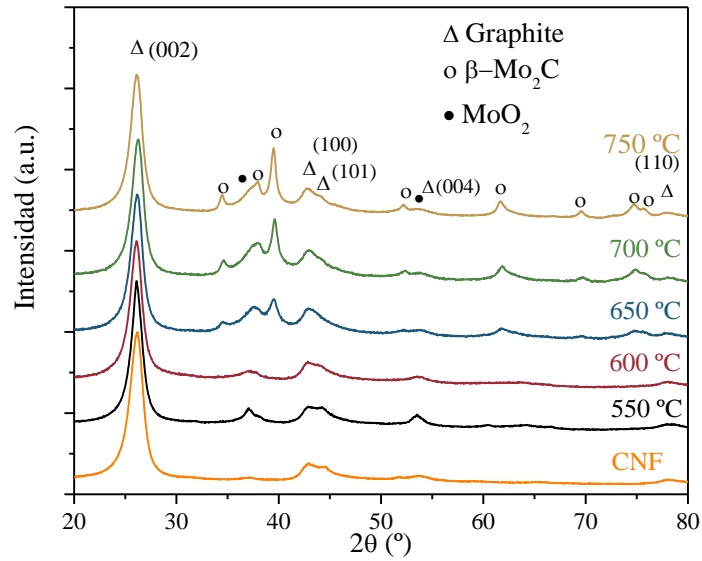


Figura 2-17. Patrones de difracción XRD de los catalizadores Mo₂C/CNF carborreducidos a distintas temperaturas.

El efecto de la gasificación se observa mediante el análisis del contenido final de molibdeno tras la carborreducción por ICP-OES (Tabla 2-7), el cual varía en el rango de 10,0 a 12,9 % m/m. Como se muestra en los perfiles TGA-MS (m/z=16), la gasificación de las CNF empieza a aproximadamente 525 °C. Por tanto, el catalizador carborreducido a 550 °C apenas sufre gasificación y muestra un 10 % m/m de Mo (igual que el valor nominal) mientras que el carborreducido a 750 °C se aleja ligeramente hasta alcanzar el 12,9 % m/m.

Tabla 2-7. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo₂C/CNF carborreducidos a distintas temperaturas

Temperatura de carborreducción (°C)	XRD		ICP-OES	Fisorción con N ₂	
	β-Mo ₂ C (nm)	MoO ₂ (nm)	Mo (% m/m)	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
550	-	4,3	10,0	57,4	0,362
600	-	2,7	10,3	56,2	0,352
650	6,7	2,5	11,6	65,1	0,395
700	9,1	2,0	12,4	62,0	0,353
750	10,9	2,0	12,9	64,2	0,398

Las propiedades texturales de los catalizadores se modificaron tras los procesos de impregnación y carborreducción. Se observa una disminución en el S_{BET} respecto a las CNF (98,7 m²/g) y el aumento de S_{BET} a medida que se incrementa la temperatura de carborreducción. Esto puede deberse a que la gasificación de la CNF favorece la formación de defectos, y a su vez expone la superficie interna aumentando ligeramente la superficie específica. No obstante, ni el V_t ni las distribuciones de tamaño sufren variaciones significativas.

El análisis de los resultados de XPS, mostró que al igual que se observaba por XRD y TGA, el uso de temperaturas de carborreducción más altas resultó en catalizadores con mayores concentraciones de Mo²⁺ (Tabla 2-8 y Figura 2-18), aunque a diferencia de lo observado por XRD, los catalizadores carborreducidos a 550 y 600 °C sí muestran indicios de Mo₂C en la superficie. El contenido de Mo en la superficie y la relación Mo/C aumentan con la temperatura de carborreducción, lo que indica una mejor dispersión del Mo y por tanto una mayor cantidad de centros activos de Mo disponibles.

Tabla 2-8. Composición superficial de los catalizadores Mo₂C/CNF carborreducidos a distintas temperaturas mediante XPS.

Temperatura (°C)	Mo (% at.)				Composición (% at.)			Mo/C
	Mo ²⁺	Mo ^{δ+}	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo	O	C	
550	2,3	3,7	10,9	83,2	1,0	3,2	95,8	0,010
600	1,7	2,2	3,3	92,9	1,0	2,7	96,4	0,010
650	6,0	18,6	2,4	73,0	1,5	4,3	94,2	0,016
700	14,8	12,5	2,1	70,6	2,4	5,2	92,4	0,026
750	17,7	10,4	2,4	69,5	2,3	5,1	92,7	0,025

Además, mediante esta técnica se observaron en ambos catalizadores pequeñas concentraciones de Mo²⁺ (1,7-2,3% atómico) por lo que la discrepancia con el XRD puede deberse a que el Mo₂C es amorfo, o bien a que sus cristales son tan pequeños (< 2nm) que no pueden cuantificarse. Cabe destacar el alto contenido en Mo⁶⁺ (fase MoO₃) que se puede formar durante la pasivación del catalizador. Aunque existen técnicas capaces de eliminar esta capa protectora de oxígeno (por ejemplo el *sputtering* con Ar), se descartó para este tipo de materiales, ya que se observó que el tratamiento con Ar modificaba los estados de oxidación, tal y como se muestra en la bibliografía (Baltrusaitis 2015; Ochoa 2018).

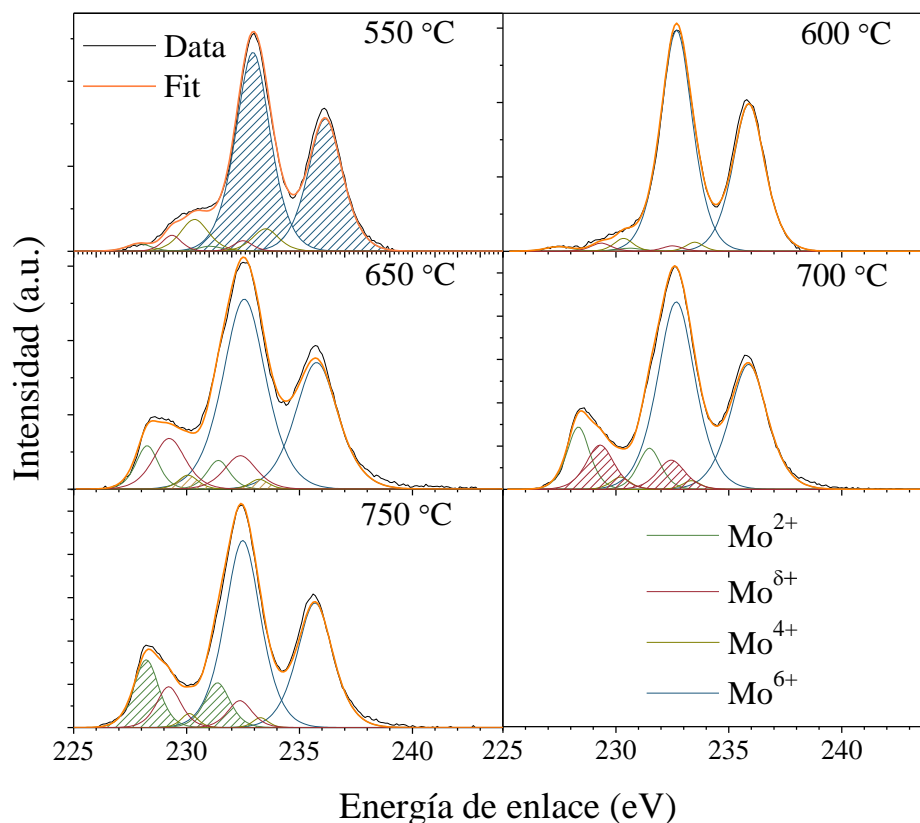


Figura 2-18. Ajuste del espectro XPS del Mo 3d para los catalizadores carborreducidos a distintas temperaturas.

Las propiedades morfológicas de los catalizadores se analizaron mediante HRTEM y STEM (Figura 2-19). En las imágenes HAADF-STEM destaca la localización de las nanopartículas metálicas que se encuentran tanto en la superficie externa de la CNF como en el hueco interno (Figura 2-19 apartados b, c y d).

También se puede observar mediante esta técnica como la temperatura de carborreducción afecta al grado de cristalización. Cuando los catalizadores se carborreducen a temperaturas más altas, presentan partículas mejor definidas. En los catalizadores sintetizados a bajas temperaturas, las partículas metálicas presentan una morfología similar a los copos de avena (menos esférica) y menos brillantes.

A diferencia del HRTEM, el HAADF-STEM reveló la existencia de nanopartículas de Mo de diámetro inferior a 2 nm, las cuales cubren la superficie de la CNF de manera homogénea en todos los catalizadores (Figura 2-19 a, c y e).

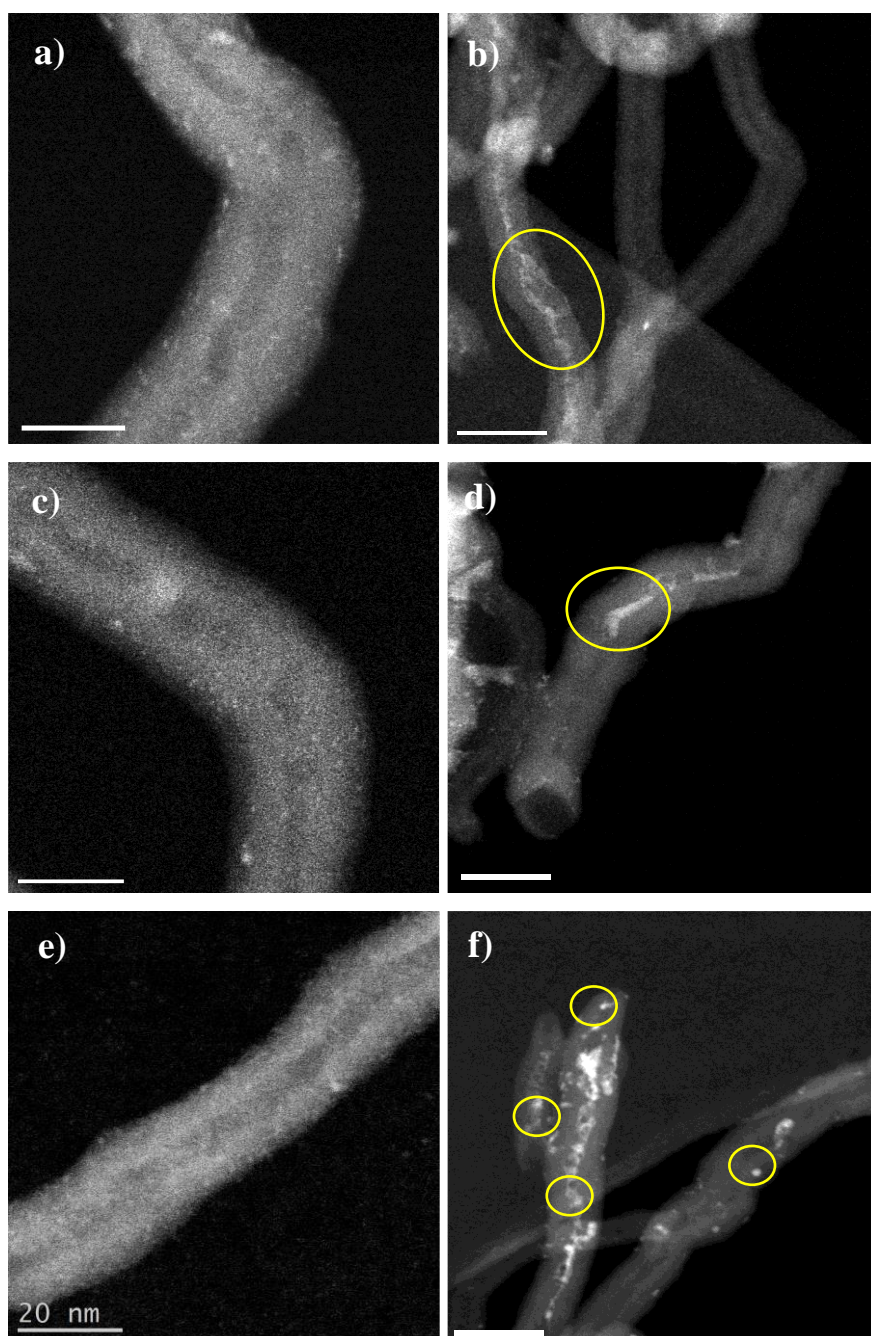


Figura 2-19. Imágenes HAADF-STEM de los catalizadores carborreducidos a: a, b) 550 °C, c, d) 600 °C y e, f) 750 °C.

De acuerdo con estos resultados, se ha podido establecer la influencia de la temperatura de carborreducción en la síntesis de los materiales $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$. La carborreducción de AHM/CNF es un proceso que empieza sobre los 550 °C. El MoO_2 se transforma en la fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, pasando por un estado intermedio denominado oxicarbonuro. Este oxicarbonuro empieza a reducirse a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ a temperaturas próximas a 650 °C, por lo que los catalizadores carborreducidos entre 550-650 °C principalmente contienen las fases oxicarbonuro y óxido de molibdeno. Los catalizadores carborreducidos a 700 y 750 °C muestran un contenido mayor en Mo^{2+} y $\text{Mo}^{\delta+}$.

Por último, el comportamiento catalítico de estos materiales se evaluó en la HDO de guayacol a 300 °C y 20 bar de H₂ en un reactor tipo batch. En la Tabla 2-9 se muestra un resumen de los resultados.

El soporte exhibe una conversión del 10,0 % con un alto rendimiento a tolueno y una ratio HDO del 11,3%. Este valor se ve claramente mejorado por la adición de la fase activa. Si se observa la conversión, mayores temperaturas de carborreducción dan lugar a conversiones más altas. El incremento de la conversión con la temperatura de carborreducción se debe principalmente a la mayor concentración de Mo₂C y una mayor ratio Mo/C, con unos cristales relativamente pequeños que catalizan la conversión de guayacol a productos desoxigenados.

Si se compara el rendimiento de desoxigenación (ratio HDO), mayores temperaturas de carborreducción dan lugar a mayores ratios HDO. Esto puede deberse a un aumento tanto en el tamaño de cristal del β-Mo₂C (XRD) como en la concentración del mismo (XPS e ICP), lo que conlleva un mayor número de centros activos de β-Mo₂C de mayor calidad (Choi 2000). Sin embargo, destaca el comportamiento de la CNF, con la que se obtienen valores de ratio HDO similares a los obtenidos con los catalizadores preparados a bajas temperaturas (<600 °C). Esto se debe al alto rendimiento a tolueno (5,3%) que muestra el soporte en comparación a los catalizadores. El tolueno se produce principalmente por la acidez del soporte y por tanto al carborreducir el catalizador la acidez de este se ve disminuida y a su vez, la producción de tolueno.

Tabla 2-9. Resultados de la actividad catalítica de los materiales Mo₂C/CNF carborreducidos a distintas temperaturas en la HDO de guayacol.

Temperatura de carborreducción (°C)	Conversión (%)	Ratio HDO (%)	Balace de masa (%)
CNF	10,0	11,3	92,9
550	18,8	10,3	94,4
600	24,2	13,6	92,9
650	46,5	26,6	98,7
700	53,4	32,9	83,5
750	67,0	37,2	82,9

Los balances de masa son superiores al 90 % para las temperaturas de carborreducción más bajas. Sin embargo, a temperaturas superiores a 700 °C el balance obtenido se reduce hasta el 82,9% debido principalmente a la conversión: cuanto mayor es la conversión, el rendimiento a productos de condensación es mayor, y por tanto se identifican menos compuestos en el producto líquido final.

La distribución de productos de los líquidos después de la HDO en base libre de guayacol se muestra en la Figura 2-20. Como se ha explicado anteriormente, los productos se han agrupado según el número de átomos de oxígeno presente en las moléculas (0-O correspondientes al

ciclohexano, benceno y tolueno; 1-O fenol, cresol, anisol, xilenol y metilciclohexano y 2-O catecol).

La distribución de los productos cambia dependiendo de la temperatura de carborreducción del catalizador. Asimismo, el aumento de temperatura también resulta en una mayor formación de compuestos 2-O (catecoles). Por otro lado, se obtienen altos rendimientos a compuestos 1-O, formados mayoritariamente por fenol, lo que indica que estos catalizadores favorecen la ruptura del enlace Ar-OCH₃ tal como se observó anteriormente en otros trabajos (Jongeriús 2013; Liu 2017b). La composición final del líquido tiene un contenido de productos de condensación (Otros) que se mantiene constante entre un 30 % m/m independientemente de la temperatura a la que se carborredujo el catalizador; sin embargo, sólo se trata de la cantidad relativa de producto, cuanto mayor es la conversión, mayores son los rendimientos a Otros. Si se comparan los catalizadores sintetizados a las temperaturas más altas, 700 y 750 °C ambos presentan una distribución de productos similar. Sin embargo, tanto la conversión como el rendimiento a productos 1-O aumentan cuando la temperatura se incrementa hasta 750 °C.

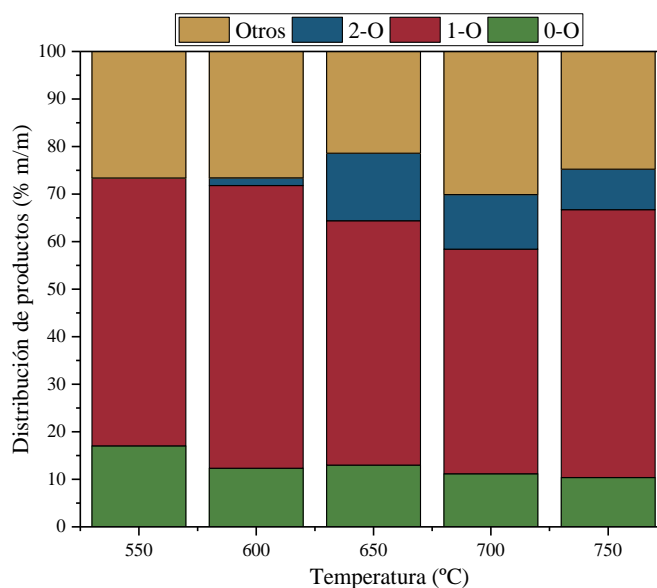


Figura 2-20. Distribución de productos en la HDO de guayacol utilizando Mo₂C/CNF carborreducido a distintas temperaturas.

2.3.2.2 Influencia de la rampa de calentamiento en la carborreducción

Teniendo en cuenta los resultados del apartado anterior, se preparó una serie de catalizadores utilizando cuatro rampas de calentamiento en la carborreducción (1, 2,5, 5 y 10 °C/min) a la temperatura que mostró los resultados más prometedores (750 °C). Se emplearon las mismas técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores, así como las mismas condiciones de operación en los ensayos de HDO.

Se detectaron las mismas fases cristalinas para todos los materiales (Figura 2-21). La principal diferencia fueron los distintos tamaños de cristal encontrados (Tabla 2-10). Se observa que rampas de calentamiento más suaves dan lugar a tamaños de cristal más grandes. Esto se debe a que cuanto menor es la rampa de calentamiento, mayor es el tiempo necesario hasta alcanzar la temperatura de consigna, siendo así la carborreducción más efectiva.

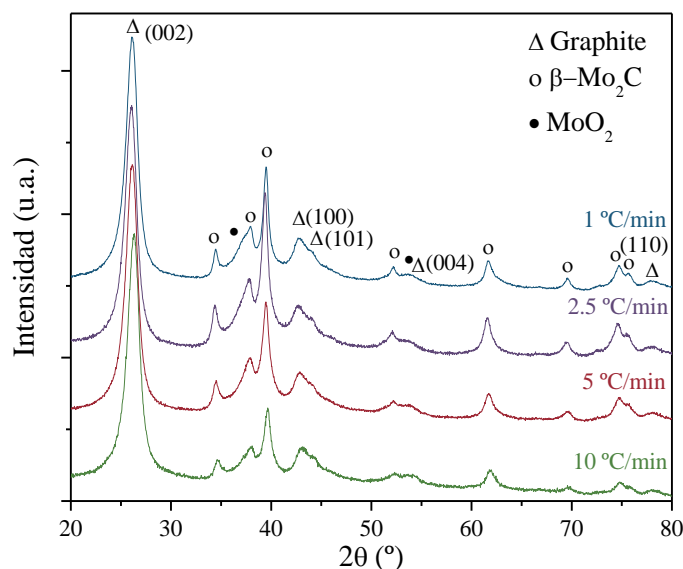


Figura 2-21. Patrones de difracción XRD de los catalizadores Mo₂C/CNF carborreducidos a 750 °C empleando distintas rampas de calentamiento.

Por esta misma razón, si se observa el contenido metálico final del catalizador después de la CHR (Tabla 2-10), los materiales preparados con rampas más suaves muestran contenidos ligeramente más altos de molibdeno. Esto indica que, a tiempos más largos, la gasificación que sufren los catalizadores es mayor. En cuanto a las propiedades texturales, no se observan cambios significativos en la S_{BET} ni en la distribución de tamaño de poro.

Tabla 2-10. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo₂C/CNF carborreducidos a 750 °C empleando distintas rampas de calentamiento.

Rampa de calentamiento (°C/min)	XRD		ICP-OES	Fisisorción de N ₂	
	β-Mo ₂ C (nm)	MoO ₂ (nm)	Mo (wt. %)	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (m ³ /g)
1	10,9	2,0	12,9	64,2	0,398
2,5	7,6	2,5	12,7	67,1	0,412
5	7,0	1,8	11,7	68,4	0,404
10	6,5	1,7	11,5	68,4	0,423

La química superficial analizada mediante XPS se resume en la Tabla 2-11. Aunque el contenido de Mo superficial de este conjunto de catalizadores es similar (alrededor de 2 % at.), el catalizador carborreducido utilizando 1 °C/min muestra el mayor contenido 2,3 % at., así como la mayor ratio Mo/C. También, cabe destacar que, en todos los materiales, la fase Mo₂C fue mayor que la fase

de oxocarburo ($\text{Mo}^{2+} \% \text{ at.} > \text{Mo}^{\delta+} \% \text{ at.}$) para cualquier rampa de calentamiento empleada y que las cantidades superficiales de MoO_2 ($\text{Mo}^{4+}\%$) están por debajo del 4,5%.

Tabla 2-11. Composición superficial de los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ carborreducidos a $750\text{ }^\circ\text{C}$ empleando distintas rampas de calentamiento.

Rampa de calentamiento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Mo (% at.)				Composición (% at)			Mo/C
	Mo^{2+}	$\text{Mo}^{\delta+}$	Mo^{4+}	Mo^{6+}	Mo	O	C	
1	17,7	10,4	2,4	63,5	2,3	5,1	92,7	0,025
2,5	16,9	8,6	2,0	72,5	1,8	4,6	93,6	0,019
5	20,7	11,3	4,5	66,5	1,9	3,9	94,2	0,020
10	19,9	21,2	1,5	57,5	2,0	3,8	94,2	0,021

La Figura 2-22 muestra las imágenes HAADF-STEM tomadas a los catalizadores carborreducidos empleando rampas de calentamiento de 2,5 y $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Estos materiales exhiben partículas metálicas definidas y con un alto grado de esfericidad. Al igual que lo observado en las imágenes anteriores, también existe una gran cantidad de nanopartículas cuyo diámetro es inferior a 2 nm recubriendo de manera uniforme la superficie de las CNF, aunque no se observaron grandes diferencias entre los distintos materiales.

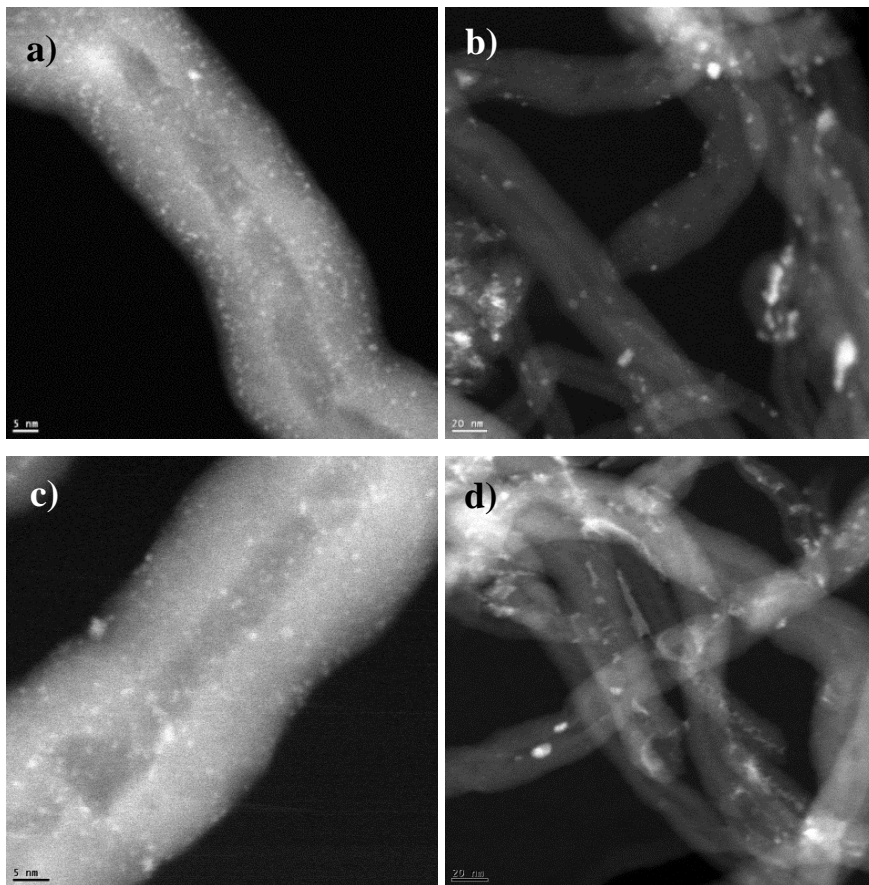


Figura 2-22. Imágenes HAADF-STEM obtenidas de los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ carborreducidos a $750\text{ }^\circ\text{C}$ empleando distintas rampas de calentamiento: a, b) $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y c, d) $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los ensayos catalíticos se realizaron empleando las mismas condiciones de operación, 300 °C y 20 bar de H₂ durante 2 h.

La actividad catalítica de los catalizadores carborreducidos empleando rampas de calentamiento más suaves es más alta que los carborreducidos a 5 ó 10 °C/min (Tabla 2-12) destacando el catalizador preparado a 1 °C/min. La distribución de productos (Figura 2-23) no se ve fuertemente afectada por la rampa de calentamiento.

Si se comparan los catalizadores carborreducidos a 5 y 10 °C/min, ambos muestran contenidos similares de Mo superficial y tamaños de cristal β-Mo₂C (ca. 7 nm); por tanto, los dos se comportan de manera casi idéntica en la HDO de guayacol. El catalizador carborreducido a 2,5 °C/min mostró una mayor conversión de guayacol (48,6 %) atribuido al mayor contenido de Mo total y al mayor tamaño de cristal de Mo₂C. Y, por último, el catalizador preparado a 1° C/min, mostró unos valores tanto de conversión, como de ratio HDO superiores al resto.

Tabla 2-12. Resultados de la actividad catalítica de la HDO de guayacol empleando Mo₂C/CNF preparado usando distintas rampas de calentamiento.

Rampa de calentamiento (°C/min)	Conversión (%)	Ratio HDO (%)	Balance de masa (%)
1	67,0	37,2	82,98
2,5	48,6	30,1	82,13
5	34,8	19,9	91,65
10	34,5	19,8	92,23

Todos los catalizadores muestran como producto mayoritario el fenol (1-O, rendimientos entre el 18,0-38,2 % m/m) y los productos 0-O están compuestos exclusivamente por ciclohexano+benceno. Todos los catalizadores muestran una distribución de productos similar, lo parece indicar que la misma es función de la buena formación de la fase β-Mo₂C y esta a su vez es función de la temperatura y no de la rampa de calentamiento. Sin embargo, la rampa influye significativamente en la cantidad de β-Mo₂C formado y por ello con la rampa de calentamiento más lenta se obtienen los mejores resultados (67 % de conversión de guayacol y un rendimiento del 65 % m/m a productos 1-O y 0-O, lo que aumenta su ratio HDO al 37,2%) debido a que el catalizador presenta una concentración más alta de cristales de 10 nm de β-Mo₂C bien dispersos en la superficie.

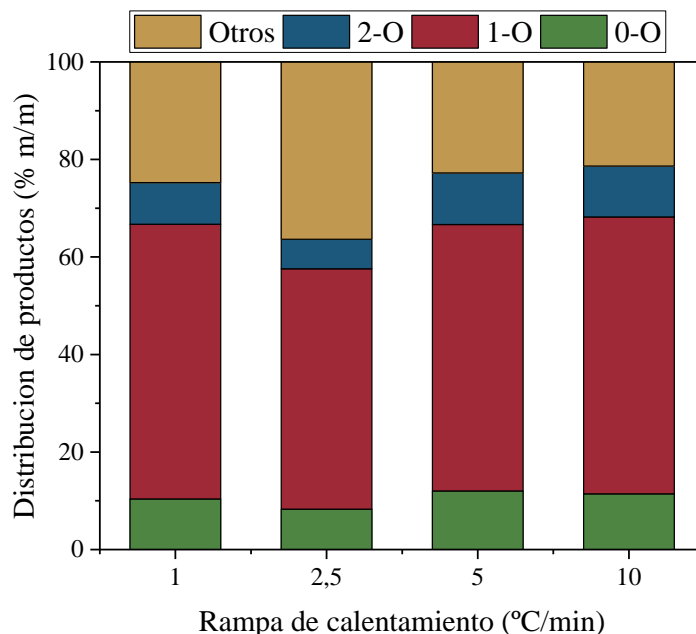


Figura 2-23. Distribución de productos en la HDO de guayacol a utilizando Mo₂C/CNF carborreducidos diferentes rampas

2.3.2.3 Influencia del tiempo de carborreducción

Como se ha comentado en el apartado anterior, el tiempo de carborreducción parece afectar significativamente al tamaño de cristal y al contenido final de Mo, debido a la gasificación de las CNF. Por este motivo, con el objetivo de estudiar el efecto del tiempo, se sintetizaron catalizadores de Mo₂C/CNF empleando distintos tiempos de carborreducción a 750 °C y 10 °C/min.

En la Figura 2-24 se muestran los patrones XRD del soporte CNF y de los catalizadores obtenidos a 750 °C y diferentes tiempos. Se identificaron cuatro fases cristalinas diferentes: carbono grafitico, β-Mo₂C, MoO₂ y en ciertos materiales, Mo metálico. Al observar las reflexiones características del grafito, se aprecia que a tiempos de carborreducción más largos, la señal correspondiente al plano (002) sufre una drástica disminución en su intensidad, mientras que la intensidad de los picos del β-Mo₂C aumenta. Asimismo, tiempos más largos dieron lugar a tamaños de cristal de β-Mo₂C más grandes (Tabla 2-13).

La progresiva desaparición de las señales grafiticas puede explicarse por dos motivos: debido al consumo de carbono durante la formación de la fase de carburo y a la gasificación catalítica del soporte (Frank 2013; Wang 2016a; Liang 2002). A tiempos largos, en el caso del catalizador carborreducido a 18 h, se observan picos correspondientes a las señales de Mo⁰ con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (R.W.G 1963) signo de una reducción completa del Mo₂C. En

algunos catalizadores aparecen reflexiones poco intensas de MoO_2 formado principalmente en la etapa de pasivado con oxígeno.

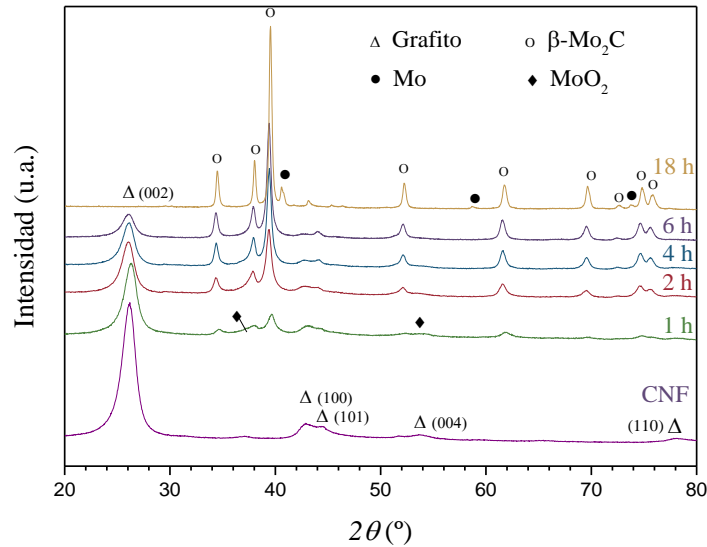


Figura 2-24. Patrones de difracción XRD de los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ carborreducidos a $750\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ empleando distintos tiempos (1, 2, 4, 6 y 18 h).

Como se ha mencionado anteriormente, la CNF presenta una mayor estabilidad térmica frente a la gasificación en la CHR; no obstante, al aumentar el tiempo de carborreducción se observó que la pérdida de masa durante la CHR era mayor, tal y como se muestra en la Tabla 2-13. A tiempos cortos de carborreducción (1 h) se obtuvo una pérdida de peso del 20,1%, mientras que a tiempos más largos (18 h) ese valor aumentó hasta el 88,2 %. Esto parece corroborar que la desaparición de las señales de grafito en los patrones de difracción de XRD puede ser debida principalmente a la gasificación del carbono cuando se emplean tiempos de carborreducción prolongados. A su vez, y debido también a la gasificación, se observa una clara desviación del contenido de Mo con respecto al valor nominal (10 % en peso) cuanto mayor es el tiempo de carborreducción. Por tanto, el catalizador carborreducido a 1 h muestra la menor desviación del valor nominal (11,5 % de Mo m/m), mientras que para tiempos más largos el contenido metálico aumenta hasta valores de más del doble (27 % m/m) a las 6 h y del 72 % en Mo en el caso de emplear 18 h.

A su vez, la Tabla 2.13 muestra el área superficial específica (S_{BET}) y el volumen total de poros (V_t). Las propiedades texturales de los catalizadores carborreducidos durante 1, 2 y 4 h no muestran cambios relevantes, aunque al aumentar el tiempo de carburación a 6 h se observa una disminución en ambos valores, siendo esta reducción mucho más evidente para el catalizador preparado a 18 h. Es más, el catalizador sintetizado empleando 18 h de tiempo de carborreducción muestra una S_{BET} de $19,4\text{ m}^2/\text{g}$, un valor cercano al Mo_2C no soportado.

Por último, el valor $S_{Mo_2C}^d \cdot 10^4$ se calculó con el objetivo de estandarizar los resultados obtenidos. Este parámetro representa la superficie específica del Mo_2C teniendo en cuenta el tamaño de partícula y la concentración de Mo del material (Romero 2017). La $S_{Mo_2C}^d$ presenta un ligero aumento cuando el material se carborreduce 2 h en vez de 1 h; sin embargo, al aumentar el tiempo de carborreducción hasta las 4 h se observa una disminución de la $S_{Mo_2C}^d$. Para los catalizadores de 6 h y 18 h, los valores de $S_{Mo_2C}^d$ presentan una mejora con respecto a las 4 h, llegando al valor máximo de $25,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ para el caso del catalizador carborreducido 18 h. Este valor tan alto puede ser resultado de una contribución del alto contenido en Mo para este catalizador.

Tabla 2-13. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo_2C/CNF carborreducidos a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ empleando distintos tiempos de carborreducción.

Tiempo de carborreducción (h)	XRD	ICP	Pérdida de peso (%m/m)	Fisorción con N_2		STEM
	$\beta\text{-}Mo_2C$ (nm)	Mo (% m/m)		S_{BET}^c (m^2/g)	V_t^c (m^3/g)	$S_{Mo_2C}^{d*} \cdot 10^4$ (cm^2/g)
CNF	-	-	-	98,7	0,392	-
1	6,5	11,5	20,1	68,4	0,427	9,6
2	10,3	14,0	30,2	69,5	0,441	12,1
4	12,4	17,0	47,4	73,5	0,404	8,8
6	18,6	27,0	63,1	60,6	0,316	10,7
18	24,1	72,0	88,2	19,4	0,071	25,6

* = Superficie específica del Mo_2C calculada de acuerdo a la bibliografía (Romero 2017).

Con el objetivo de evaluar la química superficial y, más en concreto, el estado de oxidación del Mo en los catalizadores, se realizaron análisis XPS (Tabla 2-14). De manera análoga a los capítulos anteriores, para todos los catalizadores se determinaron 4 estados de oxidación para el Mo (Mo^{2+} , $Mo^{\delta+}$, Mo^{4+} y Mo^{6+} , relacionados con las fases Mo_2C , MoO_xC_y , MoO_2 y MoO_3 respectivamente). Además, para el caso del catalizador carborreducido durante 18 h, también se identificó la señal Mo^0 (226,9 eV). Esta oxidación corresponde al Mo metálico, el cual ya se había observado en los patrones de difracción de XRD, y representa un 14,3 % at. del Mo total en la superficie del catalizador.

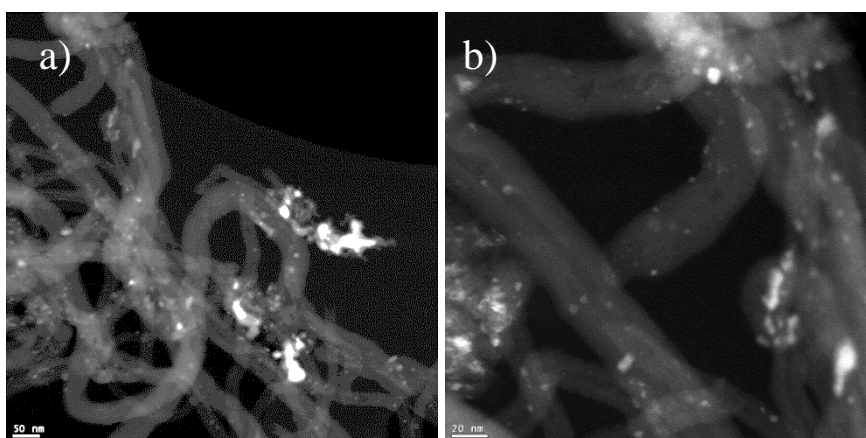
Si se compara la relación Mo/C superficial en los catalizadores carborreducidos durante 1, 2 y 4 h con los carborreducidos 6 o 18 h, los primeros muestran una ratio mucho más baja (Tabla 2.14). Esto puede deberse principalmente al consumo de C total por la gasificación, que aumenta la cantidad relativa de Mo respecto al C. A su vez, cuanto mayor es la gasificación, mayores son las concentraciones de Ni+Co y O. Los metales provienen de la síntesis de las CNF, y se encontraban inicialmente embebidos en el hueco interno de las mismas, por lo que no se observaban mediante esta técnica. No obstante, la gasificación produce un efecto de concentración, haciendo que lleguen a tener cierta relevancia y representen hasta un 1,0 % at. en la superficie.

En cuanto al aporte de fases de Mo activas en la reacción de HDO ($\text{Mo}^{\delta+}$ y Mo^{2+}), tiempos más largos implican concentraciones más altas de Mo^{2+} , aumentando de 10,7 % at. (1 h) hasta 27,0 % at. (18 h). Por el contrario, la fase de oxycarburo ($\text{Mo}^{\delta+}$), disminuyó de 27,8 % (1h) a 10,1 % at. (18 h). Esta tendencia podría ser un indicio de que el CH_4 producido reacciona con los oxycarburos para producir más Mo_2C .

Tabla 2-14. Composición superficial de los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ preparados a 750° , $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a distintos tiempos de carborreducción.

Tiempo de carborreducción (h)	XPS (atm. %)									
	Mo^0	Mo^{2+}	$\text{Mo}^{\delta+}$	Mo^{4+}	Mo^{6+}	Mo	O	C	Ni+Co	Mo/C
1	0,0	10,7	27,8	4,0	57,5	2,0	3,8	94,2	0,0	0,02
2	0,0	14,9	22,6	13,7	48,8	2,8	6,5	90,7	0,1	0,03
4	0,0	14,4	23,7	12,1	49,8	3,3	8,9	87,8	0,1	0,04
6	0,0	20,0	13,9	12,0	54,1	10,0	23,0	66,9	0,4	0,15
18	14,3	27,0	10,1	13,1	35,4	18,6	45,1	35,1	1,01	0,53

Por último, se observó la morfología de los catalizadores mediante la adquisición de las imágenes HAADF-STEM (Figura 2-25). Tiempos de carborreducción más largos implicaron mayores tamaños medios de las nanopartículas de Mo, como consecuencia del efecto de sinterización entre partículas con la temperatura y el tiempo. En estas imágenes también se observa el efecto de la gasificación: los catalizadores que se carborredujeron a tiempos superiores a 4h muestran los defectos en las CNF e incluso se puede observar el acortamiento longitudinal de las mismas (Figura 2-25 apartados f, g, i). Por último, cabe destacar que el catalizador carborreducido durante 18 h, muestra un recubrimiento de Mo_2C en las nanofibras, las cuales se han sufrido una destrucción parcial debido a la excesiva gasificación. Por ese motivo, las imágenes son tan brillantes y apenas se puede diferenciar claramente el metal de la CNF.



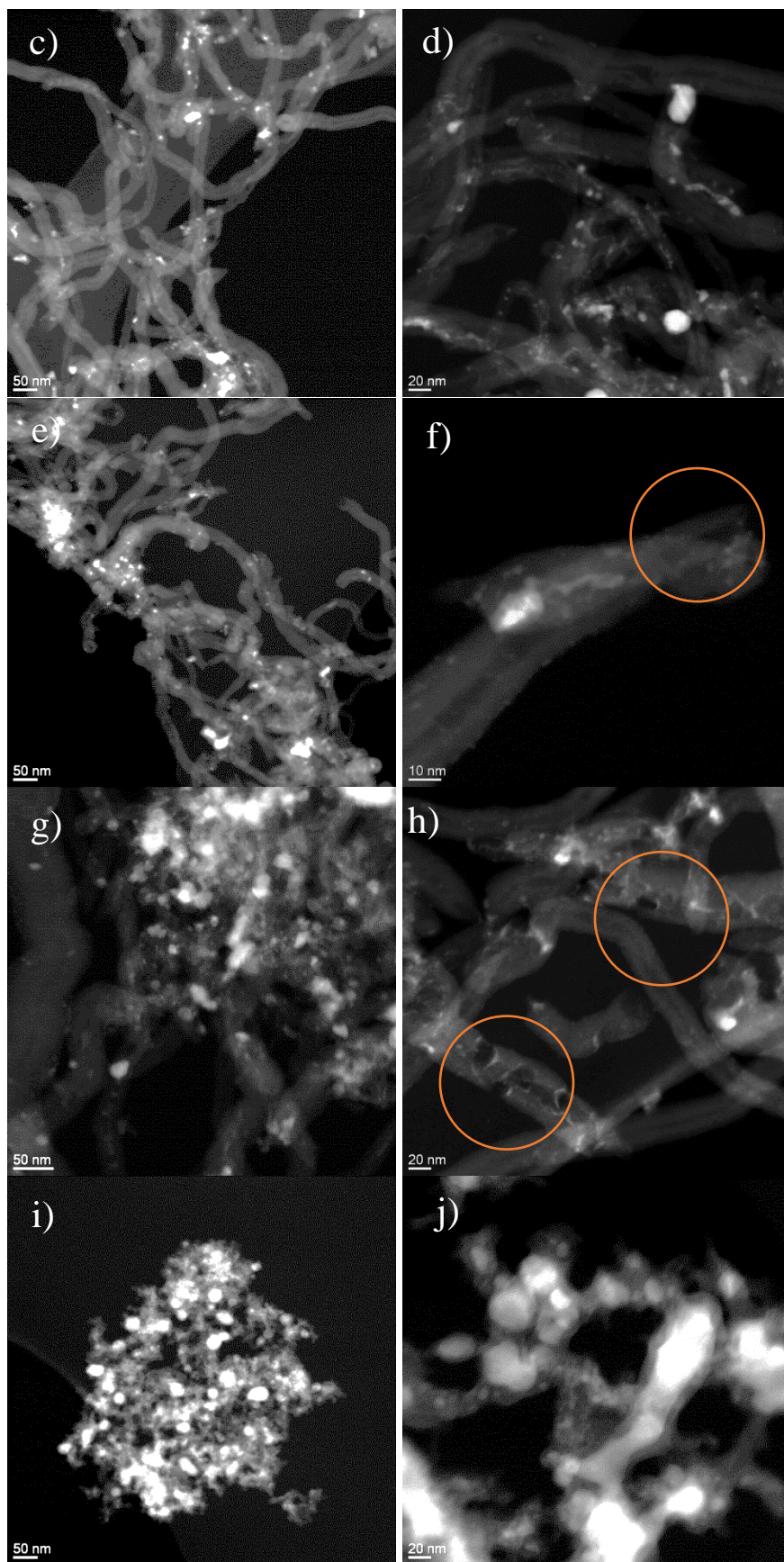


Figura 2-25: Imágenes HAADF-STEM de los catalizadores sintetizados a 750 °C, 10 °C/min y distintos tiempos de carborreducción: a y b) 1 h; c y d) 2 h; e y f) 4 h; g y h) 6 h; i y j) 18 h.

De manera análoga a los ensayos anteriores, la actividad catalítica se determinó tras la reacción de HDO de guayacol en n-decano (3% v/v) durante 2 h a 300 °C y 20 bar de H₂. Si se comparan los resultados, se observa que no existe una relación estructura-actividad tan clara como en los apartados anteriores. Como se ha comentado anteriormente, el tiempo de carborreducción modificó significativamente las propiedades físico-químicas de los catalizadores y por tanto, hay diferencias significativas en el contenido de Mo y de soporte, el tamaño de los cristales de Mo₂C y la distribución de las especies de Mo en la superficie. Es por ello que no existe una tendencia clara entre conversión y el tiempo de carborreducción, tal como se muestra en la Tabla 2-15. No obstante, la ratio HDO presenta una tendencia con la conversión, a mayor conversión mayor ratio HDO.

El catalizador carborreducido durante 2 h y el carborreducido durante 6 h presentan valores de conversión y de HDO similares, a pesar de las marcadas diferencias en el contenido de Mo (14 vs 27 %) y en los tamaños de los cristales de Mo₂C (10,3 vs 18,6 nm).

Por el contrario, el balance de masa sí muestra una tendencia y los valores se mueven en el amplio rango de 62,3-92,2 %. No obstante, aunque tiempos de carborreducción más cortos conllevan una mejora en el balance de masa, no se puede relacionar con la conversión o con el Ratio HDO.

Tabla 2-15. Resultados de la actividad catalítica de la HDO de guayacol con los catalizadores carborreducidos a 750 °C, 10 °C/min empleando distintos tiempos.

Tiempo de carborreducción (h)	Conversión (%)	Ratio HDO (%)	Balance de masa (%)
1	34,5	21,0	92,2
2	72,0	52,8	72,3
4	56,7	44,5	72,3
6	72,3	57,0	62,3
18	79,7	62,7	69,3

Con el fin de obtener una mejor comprensión de la relación estructura-actividad y para considerar el efecto del contenido de Mo, se determinó el rendimiento específico de los productos (RSP), que expresa la cantidad de producto normalizado por gramo de Mo.

Entre la distribución a productos y los RSP para los catalizadores preparados (Figura 2-26), se diferencian los productos completamente desoxigenados (0-O) como el ciclohexano, benceno y tolueno, los productos parcialmente oxigenados (1-O) comprenden el xilenol, cresol, anisol, fenol y ciclohexanol y los compuestos que no sufren ninguna desoxigenación como el catecol (2-O). A mayores tiempos de carborreducción, la proporción de 2-O disminuye desde un 8.8 % m/m (1 h) hasta el 0,6 % m/m (18 h). Esto puede ser debido a la gasificación ya que, la formación de catecol está asociada a la acidez del soporte (Lu 2015) y por tanto la pérdida del soporte a su vez conlleva una pérdida de acidez, lo que disminuiría la formación de catecol en la HDO de

guayacol. Por otro lado, la formación de Otros parece seguir la tendencia contraria: a mayores tiempos de carborreducción mayores son las proporciones de estos compuestos no identificados.

Si se analizan los resultados normalizados, los catalizadores que sufren una menor gasificación (tiempos más cortos) se presentan como los más prometedores. El catalizador carborreducido durante 2 h muestra la mayor suma de RSP con 21,4 g de producto por gramo de Mo, seguido por el catalizador carborreducido 1 h (RSP=16,5).

El xilenol solamente se identificó en el caso de emplear 1h, con una tasa relativamente pequeña de rendimiento (RSP =0,65). Al comparar los catalizadores sintetizados empleando 1, 2 y 4 h, donde las propiedades texturales del soporte no se ven significativamente alteradas por la gasificación, se observa que existe mayor rendimiento a productos cuando mayores son las áreas específicas expuestas de Mo (S_{Mo_2C} de la Tabla 2-13).

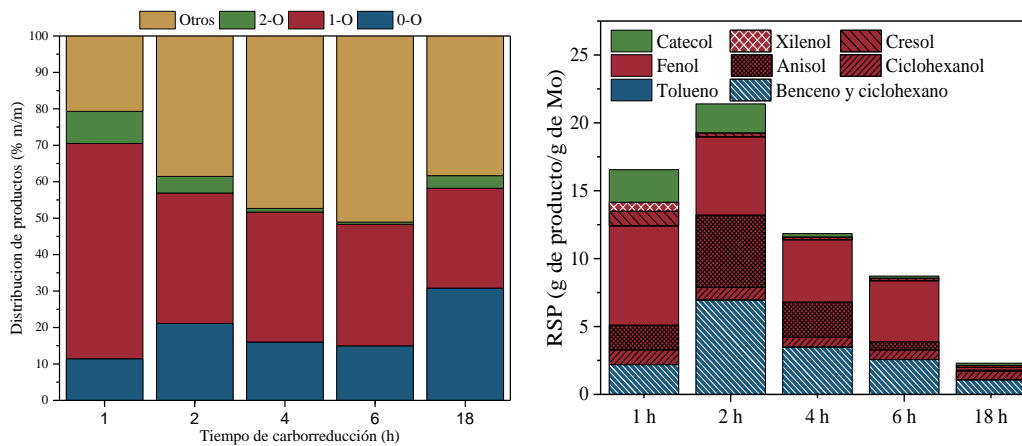


Figura 2-26. Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores Mo_2C/CNF en la HDO de guayacol 300 °C, 20 bar, 2 h carborreducidos a distintos tiempos: 1, 2, 4, 6 y 18 h. a) Distribución de productos b) RSP.

Si se comparan los resultados RSP totales frente a la $S_{Mo_2C}^d$ se observa como a partir de las 4 h, el RSP desciende abruptamente (Figura 2-27). Esto parece indicar que el consumo de CNF, ya sea por reacción con el Mo para formar la fase de carburo o por gasificación, afectó negativamente el rendimiento del catalizador; este hecho se evidencia al contrastar los resultados de los catalizadores carborreducido a 2 y 6 h: ambos muestran un $S_{Mo_2C}^d$ similar ($12,1 \cdot 10^4$ y $10,7 \cdot 10^4$ cm^2/g_{cat}), mientras que el RSP del primer catalizador es casi el doble del segundo. El caso más extremo se encuentra en el catalizador carborreducido durante 18 h. Este catalizador mostró el mayor $S_{Mo_2C}^d$ ($25,6 \cdot 10^4$ cm^2/g_{cat}) y el mayor contenido de especies de carburo/oxicarburo en la superficie, sin embargo, muestra los peores RSP debido muy probablemente a la gasificación severa en la CHR.

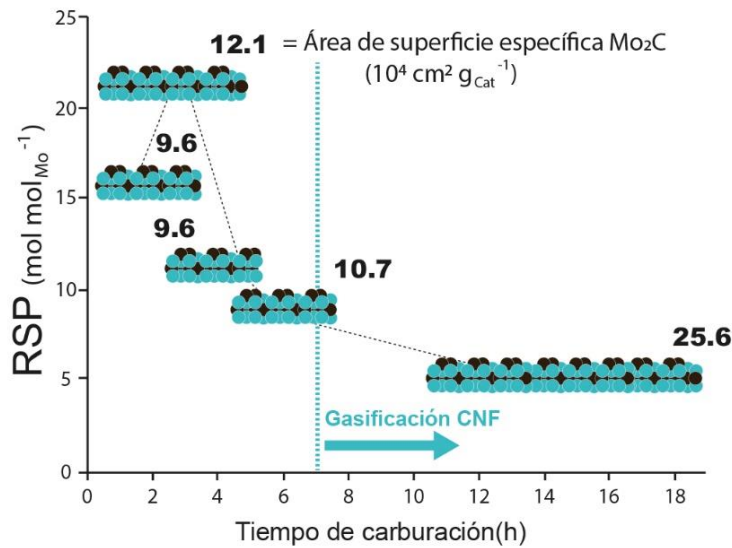


Figura 2-27. Relación entre el RSP y el área superficial de Mo₂C en los catalizadores carborreducido a diferentes tiempos.

Por tanto, el tiempo de carborreducción es un parámetro muy relevante en el diseño de este tipo de materiales producidos mediante CHR, al igual que la temperatura y la rampa de calentamiento, ya que afecta significativamente a variables tan importantes como distribución, tamaño de cristal, carga de Mo total y las propiedades texturales, y por tanto a la actividad catalítica del material. En el caso de emplear CNF como soporte de Mo₂C en la HDO de guayacol, al sintetizarlo por CHR los mejores resultados se obtuvieron al usar tiempos cortos de 1 a 2 h, rampas de calentamiento lentas (1° C/min) y temperaturas relativamente altas (700-750 °C).

2.3.3. Influencia del método de impregnación de los catalizadores Mo₂C/CNF

En el apartado anterior se han presentado los resultados de la optimización de los parámetros de carborreducción, empleando las nanofibras de carbono como soporte. Por otra parte, la dispersión de la fase activa también se presenta como otro de los factores con una relevancia notable en el diseño de un catalizador, puesto que la actividad catalítica está intrínsecamente relacionada con la superficie expuesta de la fase activa sobre el soporte. La dispersión de esta fase está estrechamente relacionada tanto con la interacción precursor-soporte como con el método de impregnación.

Por ello, en este apartado se va a modificar la dispersión de la fase activa, empleando 3 nanofibras con distintos grados de oxidación, CNF_{HCl}, CNF_{HNO3} y CNF_{N2}. Cabe destacar que la CNF_{HNO3} es lo que se ha denominado hasta ahora como CNF, pero que para una más fácil comprensión solamente en este apartado va a ser nombrado con relación al tratamiento oxidativo que se le aplica. Tanto la caracterización de los materiales como los resultados de la actividad catalítica de los mismos que están incluidos en esta sección, se encuentran detallados en el **artículo IV**.

2.3.3.1 Caracterización del soporte CNF antes y después de los tratamientos oxidativos

En primer lugar, se presentan los resultados de caracterización de los soportes empleados para comprender las diferencias entre ellos y así su posterior interacción con la fase metálica.

La variación de la química superficial tras los tratamientos oxidativos (tratamiento con HCl, tratamiento con HCl y HNO₃ y tratamiento térmico con N₂ después del HCl y HNO₃). se determinó de manera cuantitativa y cualitativa mediante TPD y XPS, técnicas que permiten asignar la naturaleza de los grupos funcionales creados en la superficie. Los perfiles TPD se muestran en la Figura 2-28. Se realizó un ajuste de los mismos siguiendo las directrices marcadas en bibliografía (Zhou 2007; Figueiredo 1999) que se resumen en la Tabla 2-16.

Como cabe esperar, la CNF_{HNO₃} es el soporte con más cantidad de grupos seguido por la CNF_{N₂}, y, por último, la CNF_{HCl}.

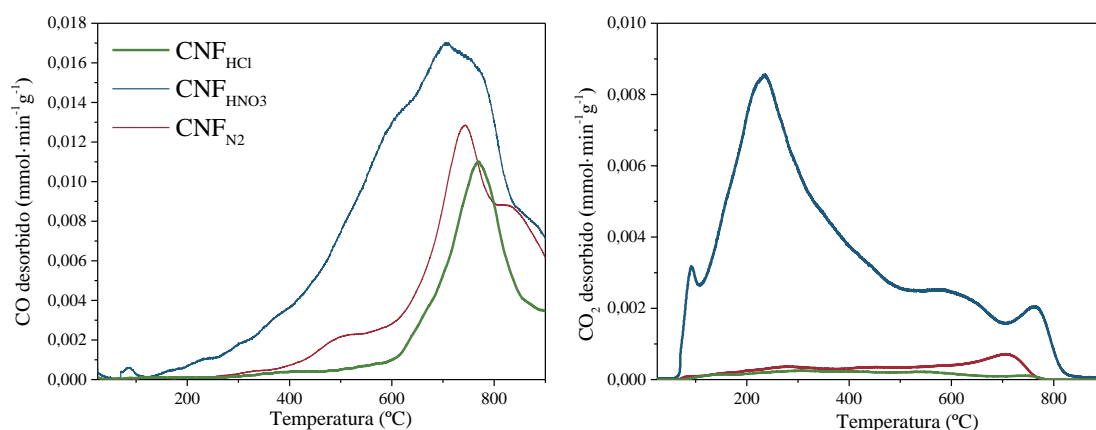


Figura 2-28. Perfiles TPD de los distintos soportes CNF_{HCl}, CNF_{HNO₃} y CNF_{N₂}.

La CNF_{HCl} contiene grupos oxigenados superficiales más termoestables (tipos carbonilo-semiquinonas, pironas y esterés) mientras que la CNF_{HNO₃} posee una alta concentración de grupos ácidos: fenoles (32,2 mol. %) y carbonilo-semiquinonas (20,3 mol. %) seguido de ácidos carboxílicos (17,7 mol. %) y ácidos carboxílicos anhidros (7,8 mol. %).

Por último, la CNF_{N₂} presenta una desorción de los grupos ácidos que desorben a CO₂ casi completa (este material presenta menos del 5,6 % molar grupos de esta naturaleza). Por otro lado, aunque el tratamiento con N₂ también afecta a la eliminación de los grupos termolábiles que desorben a CO, aún quedan pequeñas cantidades de grupos fenólicos y carbonilo-semiquinonas. Para este soporte, los grupos mayoritarios son los carbonil-semiquinonas (ca. 45%) y grupos tipo pirona (ca. 30%).

Tabla 2-16. Concentración molar de los grupos oxigenados tras los tratamientos a la CNF (según su naturaleza química).

Grupos oxigenados	CNF_{HCl} (% molar)	CNF_{HNO3} (% molar)	CNF_{N2} (%molar)
Ácidos carboxílicos	1,3	17,7	1,9
Carboxílicos anhídridos	2,4	7,8	2,7
Peróxidos	1,3	1,4	0,0
Lactona I+ Lactona II	0,5	5,0	2,5
Fenoles	5,6	25,4	13,6
Esteres	15,6	2,9	0,0
Carbonil-semiquinonas	44,3	30,1	50,0
Tipo pirona	28,9	7,1	29,1

En la **Tabla 2-17** se resumen las propiedades texturales de las CNF. Cada tratamiento incrementa ligeramente la S_{BET} desde 86,39 (CNF) hasta 110,5 m^2/g (CNF_{N2}). En el primer tratamiento la mayoría de los cambios son consecuencia de la eliminación de metal (de un 6,6 % de las CNF a un 3,2 % de las CNF_{HCl}); sin embargo, además de la eliminación de metal, el tratamiento con HNO₃ modifica el volumen de microporos (V_{micro}), lo que sugiere una limpieza del carbono amorfo que bloquea los microporos y por ende un aumento en la S_{BET} . Por último, la CNF_{N2} muestra una mayor S_{BET} con menores V_t y el mismo V_{micro} que la CNF_{HNO3}. Esto sugiere que el tratamiento térmico modifica mínimamente el volumen total de mesoporos creando poros más anchos que exponen más área para crear la monocapa pero no aumentan significativamente el volumen interno del poro.

Tabla 2-17. Propiedades fisico-químicas de la CNF tratada por distintos métodos.

	Fisiorción con N₂			ICP (% m/m)		
	S_{BET} (m²/g)	V_t (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)	Al	Co	Ni
CNF	86,4	0,43	0,002	1,4	1,4	1,4
CNF _{HCl}	91,6	0,47	0,002	1,3	0,8	1,1
CNF _{HNO3}	98,7	0,63	0,004	0,7	0,5	0,5
CNF _{N2}	110,5	0,50	0,004	0,5	0,3	0,4

2.3.3.2 Efecto del pretatamiento de la CNF en la interacción precursor-soporte

La dispersión de la fase activa es un parámetro determinante en la síntesis de catalizadores heterogéneos; sin embargo, controlar la dispersión en este tipo de materiales no es una tarea sencilla, ya que ésta se ve afectada tanto en la etapa de impregnación como en la etapa térmica de carborreducción.

En este apartado se va a estudiar la influencia de la dispersión del Mo antes y después de la CHR empleando 3 métodos de síntesis y 3 soportes con distinta cantidad de grupos funcionales oxigenados. Para ello se establecieron 3 rutas de impregnación: impregnación vía seca

(denominada DI de sus siglas en inglés, *dry impregnation*), síntesis hidrotermal (HT, *hydrothermal synthesis*) y síntesis hidrotermal asistida con etilenglicol (denominada HT+EG).

La DI es el único método que permite añadir la cantidad deseada (10 % m/m). Tanto la HT como la HT+EG como conllevan una etapa de lavado y filtrado después de la síntesis, solamente consiguen cargas de Mo entre el 5-6% m/m (Tabla 2-18). Comparando los dos métodos hidrotermales, e independientemente del tratamiento oxidativo del soporte, el HT+EG ayuda a la incorporación de Mo en el soporte obteniéndose en todos los casos cargas más elevadas que las obtenidas con HT.

Cabe destacar que en la síntesis hidrotermal, la AHM se puede encontrar descompuesta en los aniones $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^-$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_4\text{O}_4^{2-}$ dependiendo del pH (Li 2014). Por tanto, la carga final del soporte impregado puede estar fuertemente influenciada por las repulsiones de los grupos oxigenados del soporte y los aniones formados en el medio.

Por este motivo, la CNF_{HCl} , que contiene una menor cantidad de grupos funcionales presenta una carga muy superior que la $\text{CNF}_{\text{HNO}_3}$ y la CNF_{N_2} . Si se considera que los grupos oxigenados desfavorecen la impregnación de la AHM, no sorprende que la $\text{CNF}_{\text{HNO}_3}$ obtenga un valor tan bajo de carga (0,97%) ya que presenta una gran cantidad de grupos funcionales oxigenados. Por otro lado, la CNF_{N_2} presenta una menor cantidad de estos grupos funcionales. Sin embargo, la diferencia con la $\text{CNF}_{\text{HNO}_3}$ no es tan marcada obteniéndose una carga de Mo de un 1,01 %.

Si se comparan la CNF_{HCl} y la CNF_{N_2} , aunque los perfiles de desorción eran similares, la CNF_{HCl} tenía una menor cantidad de grupos carboxílicos, anhídridos y fenoles. Por tanto, los resultados parecen indicar que la ausencia de estos grupos favorece la interacción precursor-soporte en la síntesis HT. También puede haber un efecto positivo de los grupos ester en la cantidad final de Mo, ya que la CNF_{HCl} es la única que presenta una cantidad significativa de estos grupos.

Teniendo en cuenta estos resultados, seleccionó la CNF_{HCl} como el soporte más apropiado para el estudio de la influencia del método de impregnación.

Tabla 2-18. Contenido metálico final de las CNF tras la etapa de purificación medido por ICP-OES.

	DI	HT	HT+EG
CNF-HCl	9,90	5,06	5,96
CNF-HNO ₃	9,92	0,97	3,57
CNF-N ₂	9,86	1,01	1,68

Las propiedades químicas y estructurales de los materiales impregnados se estudiaron mediante XRD y XPS. Los resultados XRD no mostraron diferencias entre los materiales y destaca la naturaleza poco cristalina del Mo, sin apenas intensidad de señal. No obstante, sí se observaron diferencias mediante XPS, y en concreto, en el estado de oxidación de Mo (Tabla 2-19). En el caso de AHM/ CNF_{HCl} DI, se observó únicamente un doblete del Mo^{6+} (situado a 232,0 eV).

Teniendo en cuenta que este material sólo ha sido sometido a un proceso de secado a 80°C, esta señal se asigna a la especie MoO_4^{2-} or $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (Li 2014) ya que son los dos aniones más estables en fase acuosa.

Tabla 2-19. Composición superficial de los materiales AHM/CNF_{HCl} y la dispersión del Mo en los mismos medidos mediante XPS.

	Composición superficial XPS (at. %)					
	C	O	Mo	Mo/C	Mo ⁶⁺	Mo ^{x+}
AHM/CNF _{HCl} DI	95,3	3,3	0,6	0,006	100	0
AHM/CNF _{HCl} HT	90,3	6,6	2,4	0,027	100	0
AHM/CNF _{HCl} HT+EG	92,9	5,6	0,9	0,010	93,5	6,5

En el caso de las muestras AHM/CNF_{HCl} HT y AHM/CNF_{HCl} HT+EG, se observa claramente el mismo doblete Mo⁶⁺, sin embargo, este se relaciona con el MoO₃ ya que la síntesis se lleva a cabo a 180°C. Además de esta señal, en el caso del AHM/CNF_{HCl} HT+EG se detectó una pequeña contribución de especies de Mo⁵⁺. Esta reducción puede deberse principalmente a la introducción de etilenglicol en el medio, que en muchos casos se utiliza como agente reductor (Srinivasan 2008; Ghafarian-Zahmatkesh 2015; Ashoka 2009).

Si se observa la relación Mo/C, típicamente utilizada para evaluar la dispersión de Mo en la superficie del catalizador, los materiales empleados muestran una mayor dispersión si se sintetizan mediante síntesis hidrotérmal, siendo el HT el que muestra una mayor relación Mo/C (0,027).

2.3.3.3 Caracterización de Mo₂C/CNF_{HCl} preparados siguiendo distintas rutas de síntesis

Una vez caracterizado el material pre-carborreducido, se procedió a la síntesis y caracterización de los catalizadores. Los patrones de XRD (Figura 2-29) de los catalizadores revelan la presencia de las partículas metálicas procedentes del soporte de CNF (Ni_{0.5}Co_{0.5}) además del carbono grafitico y la fase β-Mo₂C.

Si se considera el soporte (la señal del C (002) situada a 26°), los catalizadores muestran una disminución en la intensidad de esta reflexión, así como un aumento en la señal de la fase Ni_{0.5}Co_{0.5}. El aumento del contenido relativo de esta aleación puede ser consecuencia de la pérdida de masa durante la CHR. El tamaño de cristal de Mo obtenido empleando las rutas hidrotérmicas es muy similar, 14,1 y 14,2 nm, siendo un poco más grande que el obtenido mediante DI (10,9 nm).

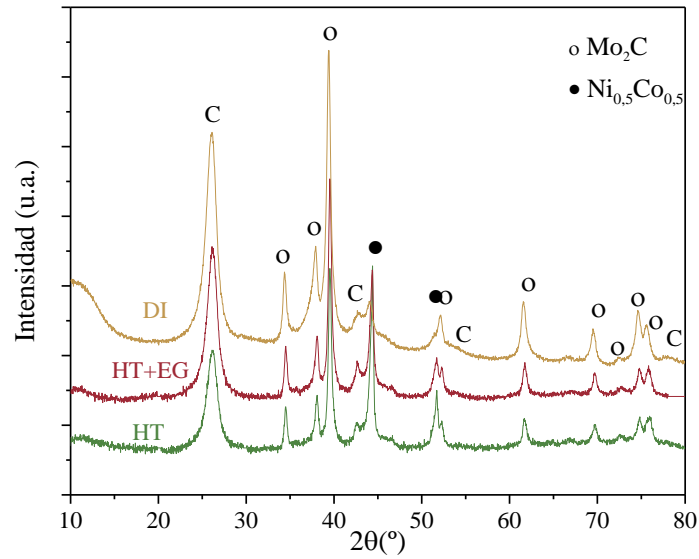


Figura 2-29. Patrones de difracción XRD de los catalizadores basados en $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ impregnados por distintas rutas.

Como se ha visto anteriormente, el contenido final de Mo es una consecuencia directa tanto de la cantidad de AHM impregnada en los soportes como de la gasificación. Todos los materiales sufren un aumento en la carga de Mo en el rango 14.0-18.4 % (ICP-OES) como se muestra en la Tabla 2-20. En el caso de los catalizadores preparados hidrotérmicamente, también se observó un aumento en las concentraciones de Ni y Co, representando 13,7 y 9,4 % de peso en los casos de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ HT+EG y $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ HT, respectivamente.

Tabla 2-20. Propiedades de los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ impregnados según distintas rutas de síntesis.

	XRD	ICP (% m/m)			Pérdida de masa en la CHR (% m/m)
	Mo_2C (nm)	Mo	Ni	Co	
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ DI	10,9	18,4	1,24	1,65	61,8
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ HT	14,2	14,5	6,9	6,8	67,8
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ HT+EG	14,1	14,0	4,8	4,6	65,5

Sin embargo, considerando exclusivamente la composición atómica superficial de los catalizadores determinada por XPS (Tabla 2-20), la concentración de Ni y Co es significativamente menor en comparación con los datos del ICP-OES. Una explicación plausible es que estas partículas están incrustadas en la matriz carbonosa (dentro de la nanofibra) y por lo tanto no son detectadas por la XPS, una técnica sensible a la superficie.

En lo que respecta a la dispersión de Mo, la relación Mo/C fue mayor para el catalizador derivado del HT, y sigue el mismo orden que en las muestras impregnadas con AHM.

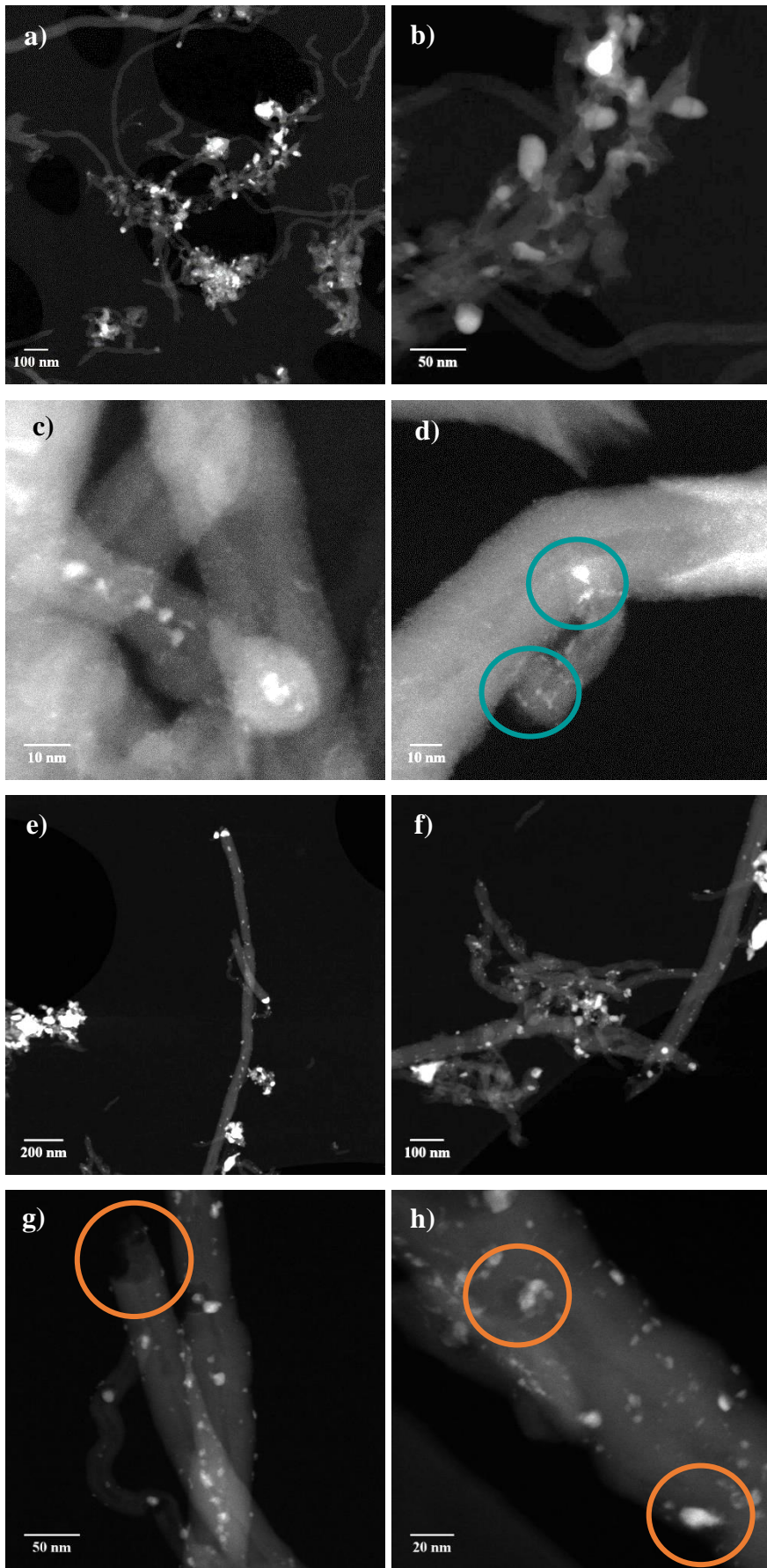
Tabla 2-21. Composición superficial y dispersión de los catalizadores Mo₂C/CNF_{HCl} preparados mediante distintas rutas de síntesis.

	XPS (% at.)						
	C	Mo	O	Al	Ni	Co	Mo/C
Mo ₂ C/CNF _{HCl} DI	79,1	4,3	10,6	5,9	0,1	0,1	0,054
Mo ₂ C/ CNF _{HCl} HT	73,3	6,4	14,5	5,4	0,1	0,3	0,087
Mo ₂ C/ CNF _{HCl} HT+EG	72,7	5,5	17,2	4,1	0,2	0,3	0,075

Por último, se observó la morfología de los catalizadores mediante STEM (Figura 2-30). Las imágenes HAADF-STEM muestran diferencias tanto en la morfología como en la distribución de las partículas de molibdeno. Los catalizadores sintetizados hidrotermalmente muestran partículas redondeadas de Mo bien definidas, mientras que el catalizador sintetizado por DI muestra partículas de Mo en forma de escamas. La diferencia morfológica puede deberse a la interacción inicial de AHM- CNF_{HCl} y su comportamiento en el proceso de CHR; en el caso de este material (Mo₂C/CNF_{HCl}) como no se llevó a cabo una etapa de lavado, la carga nominal del 10 % m/m de Mo no tiene por qué estar fuertemente ligada al soporte y muestra unas nanopartículas mucho menos definidas que los otros dos materiales.

Las imágenes de Mo₂C/CNF_{HCl} DI (Figura 2-30 a-d) muestran nanopartículas con una distribución de tamaños centrada en 9.8 nm con una alta desviación ($\pm 7,21$ nm); además también se observaron partículas muy pequeñas (menores a 2 nm) que cubren la superficie de las zonas menos concentradas de metal (Figura 2-30, apartados c y d). Estas nanopartículas se van agrupando para formar nanopartículas más grandes debido a la sinterización.

Las imágenes HAADF-STEM del catalizador Mo₂C/CNF_{HCl} HT (Figura 2-30 apartados e-h) muestran partículas más redondeadas y brillantes con una distribución en el tamaño de 5.88 ± 4.29 nm. Las diferencias en el tamaño de XRD y en el análisis de la imagen pueden deberse a que los grandes agregados de alto contenido metálico (Figura 2-30 e) pueden modificar la media en el cálculo del dominio cristalino y no han sido incluidos en la distribución del tamaño. Como caso particular, este material permite ver cómo las partículas de Mo consumen el carbono más cercano para la formación del Mo₂C (Figura 2-30 círculos f-h), así como el acortamiento de varias CNF_{HCl} llegando incluso a fragmentar la nanofibra. En este catalizador no se consiguieron observar nanopartículas pequeñas de menos de 2 nm como en el catalizador anterior.



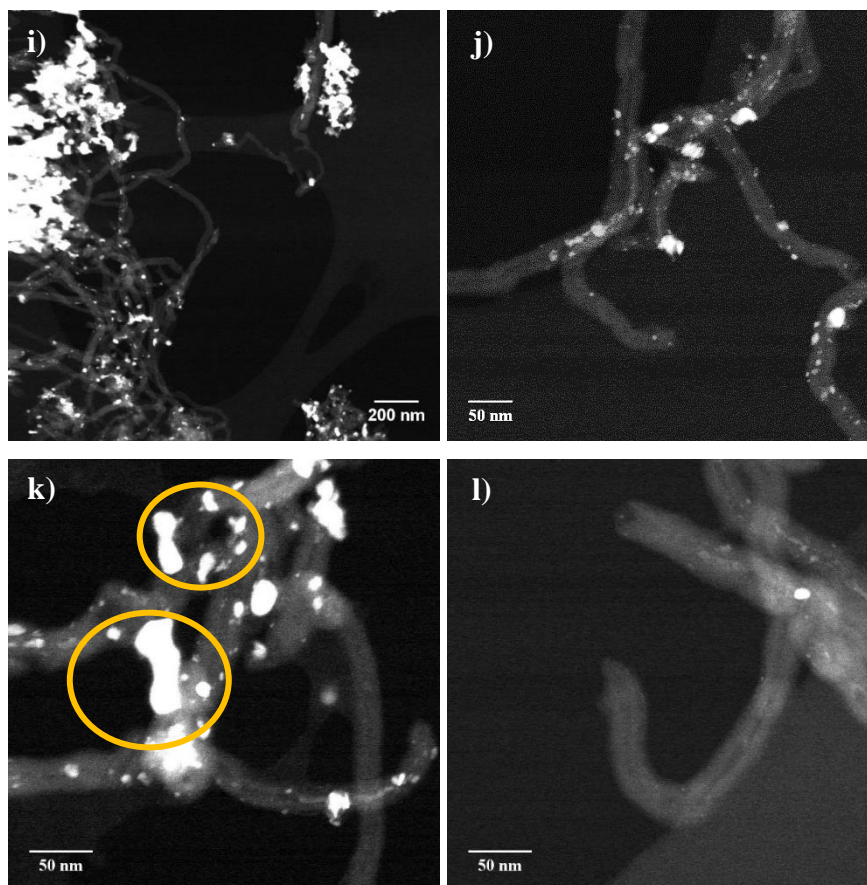


Figura 2-30. Imágenes HAADF-STEM de los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ impregnados mediante: a-d) DI, e-h) HT y i-l) HT+EG.

Por último, el $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ HT+EG (Figura 2-30 i-l) muestra partículas de un tamaño $10,61 \pm 6,48$ y al igual que en el caso anterior también presenta grandes agregados metálicos que no son incluidos en el cálculo del tamaño de partícula. Este catalizador muestra áreas con un alto contenido metálico, con agregados de partículas de hasta 50 nm (Figura 2-30 k), y aunque se observan pequeñas partículas, las zonas menos recubiertas tampoco presentan las nanopartículas menores a 2 nm observadas en el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ DI.

2.3.3.4 Comportamiento catalítico de los $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ en la HDO de guayacol

Los catalizadores preparados se probaron en la HDO de guayacol a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y 20 bar de H_2 . El líquido resultante se analizó mediante GC. El rendimiento de los productos en el líquido se agrupó por el número de átomos de oxígeno (Figura 2-31), y el comportamiento catalítico se estudió mediante la conversión, el balance de masa y la ratio HDO (Tabla 2-22).

Todos los catalizadores exhibieron una alta conversión de guayacol (superior al 73 %), una ratio HDO superior al 54% y un balance de masa con valores muy similares a los obtenidos en bibliografía entre 65-69% (Liu 2017b; Jongerius 2013), mientras que el soporte CNF_{HCl} presenta

una baja conversión de guayacol (11.1%) con un rendimiento a compuestos más desoxigenados del 9,9 % (Ratio HDO).

La conversión muestra una tendencia creciente según el método de impregnación, HT > HT+EG > DI. Aunque el rendimiento catalítico es resultado de un conjunto muy amplio de parámetros (tamaño cristalino, carga, dispersión, entre otros), los materiales preparados permiten evaluar la influencia de algunos de ellos. Por ejemplo, los catalizadores preparados hidrotermalmente (HT y HT+EG) presentaban cargas y tamaños cristalinos similares; sin embargo, el primero mostró una actividad catalítica más alta muy probablemente debido a la mayor concentración de Mo superficial y a una mejor dispersión de la fase activa (mayor ratio Mo/C). Aunque no puede descartarse la influencia de Ni y Co, la cantidad de ambos en la superficie determinada por XPS es muy pequeña (< 0,5 %) por lo que al estar embebidas en la CNF no estarían accesibles a los reactivos, al igual que ocurre en el experimento HDO del soporte. La CNF_{HCl}, aunque presenta cerca de un 3,2% total de Ni y Co (ICP), no da lugar a una alta conversión ni ratio HDO. Por consiguiente, tanto la actividad catalítica de los catalizadores preparados hidrotermalmente proviene casi exclusivamente de la fase Mo₂C.

Tabla 2-22. Resultados de la actividad catalítica del Mo₂C/CNF_{HCl} impregnados por distintas rutas en la HDO de guayacol a 300°C, 20 bar de H₂ y 2h.

	Conversión (%)	Ratio HDO (%)	Balance de masa (%)
CNF _{HCl}	11,1	9,9	90,8
Mo ₂ C/ CNF _{HCl} DI	73,1	54,1	68,1
Mo ₂ C/ CNF _{HCl} HT	96,9	83,9	65,4
Mo ₂ C/ CNF _{HCl} HT+EG	78,3	58,9	68,9

Los productos se agruparon en relación al número de oxígeno de sus moléculas y el efecto catalítico del Mo se evaluó mediante el parámetro RSP. La distribución de productos se ve fuertemente marcada por la ruta de síntesis. El Mo₂C/CNF_{HCl} DI da lugar a la mayor cantidad de productos 2-O y menor cantidad de 0-O, lo que resulta en la menor ratio HDO. Los catalizadores sintetizados mediante la ruta hidrotermal promovieron la mayor producción de compuestos 0-O, es decir una mayor ratio HDO. Sin embargo, el Mo₂C/CNF_{HCl} HT muestra una mayor cantidad de 1-O y 0-O que el Mo₂C/CNF_{HCl} HT+EG llegando a alcanzar una ratio HDO del 83,96%.

Para comparar los catalizadores se empleó la ratio RSP, es decir la formación a productos por gramo de Mo (Figura 2-31 b) siendo los principales compuestos obtenidos el ciclohexano+benceno, el fenol y el ciclohexanol. Si se compara la producción de ciclohexano+benceno, con los catalizadores hidrotermales se obtiene una mayor cantidad de estos compuestos que con el catalizador Mo₂C/ CNF_{HCl} DI. En cuanto a la formación de ciclohexanol, esta se ve favorecida por el catalizador Mo₂C/CNF_{HCl} HT+EG, sin embargo, el ciclohexano+benceno sigue siendo el producto principal.

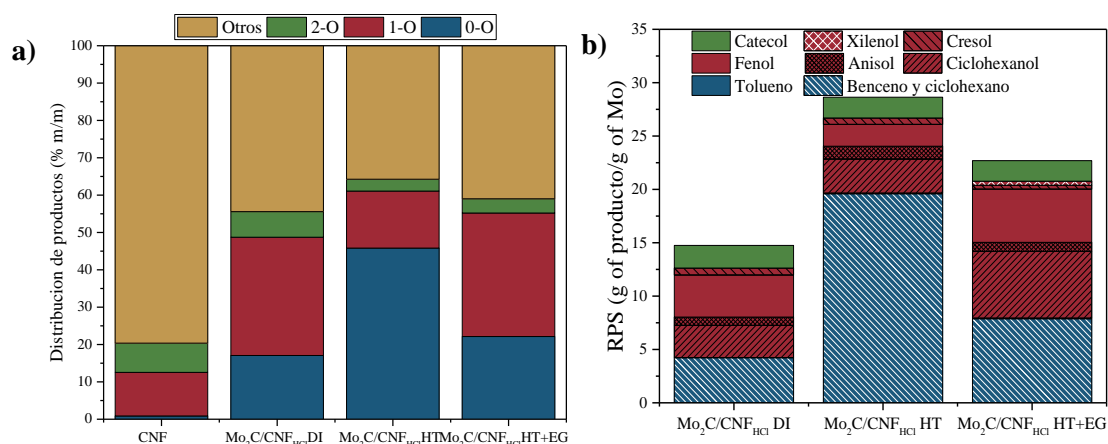


Figura 2-31. Resultados de la actividad catalítica de los Mo₂C/CNF_{HCl} sintetizados mediante distintas rutas en la HDO de guayacol a 300°C, 20 bar y 2h: a) Distribución de productos y b) RSP.

Destaca el Mo₂C/ CNF_{HCl} HT con la mayor formación de productos (RPS= 30,6) comparado con el Mo₂C/CNF_{HCl} HT+EG (RPS= 24,6) o al Mo₂C/ CNF_{HCl} DI (RPS=14,8). La mayor actividad catalítica y su selectividad a productos más desoxigenados (RSP ciclohexano+benceno= 19,6) puede ser debida principalmente a la mayor dispersión de la fase carburo.

Considerando todos los resultados obtenidos en esta sección, destaca la síntesis hidrotermal empleando solamente agua como medio como la mejor estrategia para sintetizar catalizadores altamente activos en la HDO de guayacol.

2.3.4 Estudio paramétrico de las condiciones de HDO usando Mo₂C/CNF

Para finalizar el estudio sobre la utilización de catalizadores Mo₂C/CNF en la hidredesoxigenación de guayacol, se evaluaron las condiciones de operación del catalizador: temperatura, volumen de reacción y la cantidad de catalizador alimentada. Para ello, se modificó el equipo experimental aumentando el volumen del reactor a presión a 300 mL y acoplado un dispositivo para la toma de muestras que permitiera extraer alícuotas a distintos tiempos.

Aunque con el catalizador Mo₂C/CNF_{HCl} HT se obtuvieron los mejores resultados, no se empleó en el estudio paramétrico debido a la complejidad de su síntesis. Por ello, este estudio paramétrico se realizó utilizando Mo₂C/CNF preparado mediante impregnación vía seca (DI) carborreducido a 750 °C, con una rampa lenta de 1 °C/min y con un tiempo de carborreducción de 1 h (tal y como se ha descrito en el apartado 2.3.1) también considerado como uno de los catalizadores más prometedores. Tanto la caracterización de los materiales como los resultados de la actividad catalítica de los mismos que están incluidos en esta sección, se encuentran detallados en el **artículo V**.

2.3.4.1 Efecto de la masa de catalizador

En primer lugar, se estudió la influencia de la masa de catalizador. Para ello, se alimentaron al reactor distintas relaciones catalizador/guayacol. Se emplearon 0,06, 0,09 y 0,15 g_{cat}/g_{guayacol}. Adicionalmente, se realizaron dos ensayos en blanco: uno en ausencia de catalizador y el otro utilizando 1 g de CNF. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Figura 2-32. En ausencia de catalizador, la conversión de guayacol y la ratio HDO son muy bajas independientemente del tiempo de reacción. La fase líquida está constituida en gran parte por productos 1-O y Otros, siendo estos últimos los productos mayoritarios debido a la importancia de las reacciones de condensación, polimerización y oligomerización que se producen en ausencia de catalizador (Jongerius 2013; Liu 2017b; Moreira 2018). Al introducir el soporte (CNF), se observa un incremento sustancial en la conversión (9.35 % a 15 min y 12.7 % a 3 h) con una selectividad hacia productos desoxigenados relativamente baja. La cantidad de compuestos 1-O disminuye mientras que la formación de Otros aumenta. Esto puede ser consecuencia de la mayor extensión en la reacción, que en ausencia de un catalizador de HDO selectivo, provoca un aumento en la conversión del guayacol sin mejorar la selectividad hacia los productos desoxigenados (Bui 2011; Jongerius 2013; Moreira 2018).

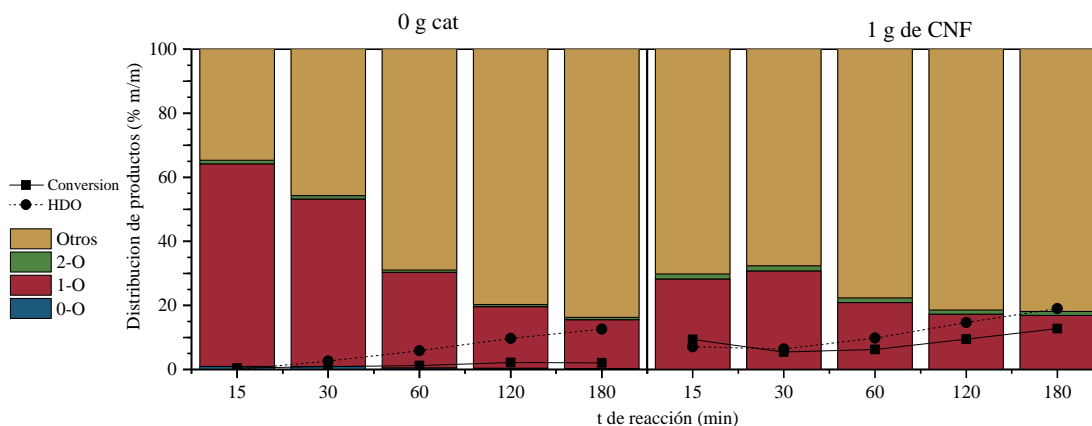


Figura 2-32. Resultados de la actividad catalítica de la HDO de guayacol a 300 °C, 20 bar y 200 ml de volumen de reacción en función del tiempo para: a) ausencia de catalizador, b) 1 g de CNF.

Cuando se introduce el catalizador, los resultados mejoran considerablemente (Figura 2-33), produciéndose un incremento en la conversión del guayacol, así como en la cantidad de productos desoxigenados y la ratio HDO. El aumento de la conversión de guayacol provoca una disminución en la cantidad de Otros, ya que algunos productos intermedios 1-O (como el fenol y el cresol) son más estables frente a la autocondensación que el guayacol (Bui 2011; Jongerius 2013).

Cuando se usó la menor relación catalizador/guayacol ($0,06 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{guayacol}}$), se transformó el 20% de guayacol, con un alto rendimiento a productos 1-O. Un aumento adicional de la cantidad de catalizador de 0,09 a 0,15 g de catalizador/g de guayacol da lugar a dos resultados diferentes, dependiendo del tiempo de reacción. Por un lado, cuando se utiliza un tiempo de reacción corto (0-30 min.), el aumento de la carga de catalizador conduce a pequeños incrementos en la conversión y en la ratio de HDO. Por otro lado, entre 60 y 180 min, este mismo aumento de la carga de catalizador no influye de forma significativa en la conversión y en la ratio HDO. Además, para estos tiempos, la composición de la fase líquida no se modifica sustancialmente al aumentar la carga de catalizador.

Al incrementar la carga de catalizador hasta $0,09 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{guayacol}}$ aumentó la cantidad de productos 1-O y 0-O, por lo que, si se compara con la carga de $0,06 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{guayacol}}$, la ratio HDO aumenta del 21 a 29%. Por último, aumentar la carga de catalizador hasta $0,15 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{guayacol}}$ no resulta en una mejora en la conversión de guayacol (36% al igual que para 0,09) sin embargo la distribución de productos si que se ve modificada sustancialmente.

Tanto el estancamiento en la conversión como la extensión de la reacción a productos 0-O podría deberse a un déficit de H_2 en el medio de reacción. Si se tiene en cuenta que la reacción se lleva a cabo con un volumen de 200 ml al 3 % v/v. de guayacol a 300 °C y 60 bar de H_2 (presión que se alcanza tras el calentamiento del reactor presurizado a 20 bar de H_2 a temperatura ambiente),

la relación máxima de H₂/guayacol disuelto experimentalmente que podría alcanzarse es de 1,51 mol H₂/mol de guayacol.

Si se compara este valor con la solubilidad termodinámica del H₂ en decano en condiciones de reacción (Cai 2001), se observa que la relación termodinámica H₂/guayacol (2,61 mol H₂/mol guayacol) es muy superior a la relación H₂/guayacol experimental. Por tanto, la actividad del catalizador podría haber estado limitada por la disponibilidad de H₂ lo que, a su vez, dificulta la transformación de compuestos de 1-O en 0-O.

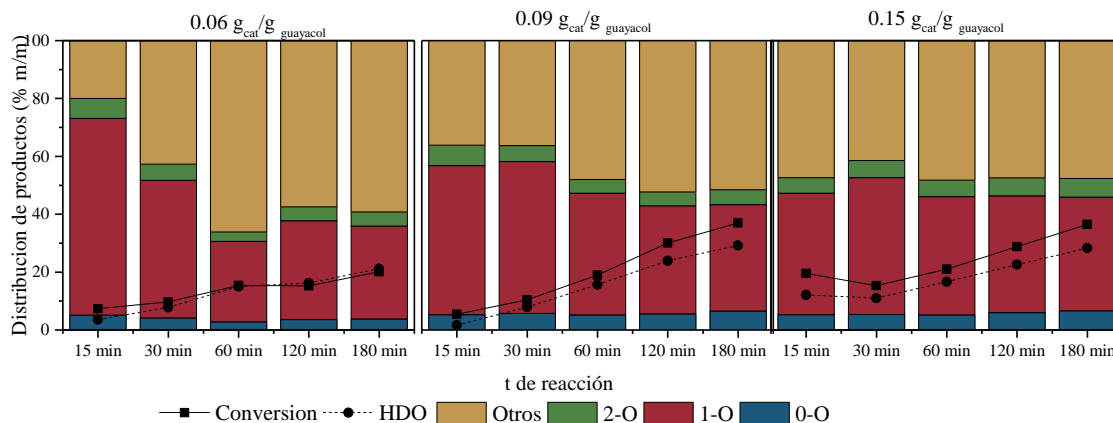


Figura 2-33. Resultados de la actividad catalítica de la Mo₂C/CNF en la HDO de guayacol a 300 °C, 20 bar de H₂ y 200 ml de volumen de reacción en función del tiempo para: a) 0,06 g cat/g GUA, b) 0,09 g cat/g guayacol, c) 0,15 g cat/g guayacol.

Sin embargo, la cantidad relativa de productos no identificados (Otros) disminuye con el aumento de la carga de catalizador, lo que sugiere que la cantidad de catalizador sí que es suficiente para desplazar la reacción hacia la formación de productos completamente desoxigenados, pero la limitación de H₂ impide la formación de productos menos oxigenados. También cabe destacar que bajas presiones de hidrógeno favorecen las reacciones de desoxigenación (desmetoxilación del guayacol a fenol, deshidroxilación a anisol, o desmetilación a catecol, agrupados en 1-O y 2-O), por encima de las reacciones de hidrogenación como la hidrogenación del anillo de benceno (0-O).

2.3.4.2 Efecto de la presión de H₂

En el estudio paramétrico también se consideró el efecto de la presión inicial de H₂ (20, 30 y 60 bar). Para ello, se llevaron a cabo los experimentos usando una carga de 0,15 g_{cat}/g_{guayacol} a 300 °C durante 3 h (180 min). El análisis de los resultados reveló que la presión de H₂ juega un papel crucial durante la HDO del guayacol (Figura 2-34). Aumentar la presión de 20 a 30 bar conlleva un aumento de la conversión final (180 min) desde 37% a 43%. Y a su vez, se observan diferencias significativas en la distribución, a tiempos de reacción más largos (60, 120 y 180 min). En concreto, un aumento de la presión de H₂ conlleva a un aumento de la cantidad de productos

desoxigenados junto con una disminución de la cantidad relativa de Otros. Esto puede ser debido a la mayor cantidad de H₂ disuelto, lo que favorece la difusión de las reacciones de HDO en comparación con las reacciones de condensación (Liu 2017b; Moreira 2018; Raikwar 2018).

El aumento de la presión de H₂ no sólo aumenta la relación H₂/guayacol (1,51, 2,28 y 4,55 mol H₂/mol guayacol a 20, 30 y 60 bar inicial, respectivamente) sino que también aumenta la relación termodinámica H₂/guayacol (2,61, 30,43 y 5,10 mol H₂/mol guayacol a 60, 80 y 120 bar de H₂ en las condiciones de reacción, respectivamente). El aumento de la presión disminuye la diferencia entre la presión de ensayo y la termodinámica, lo que mejora la solubilidad del H₂ en el decano; por lo que podría decirse que permite alcanzar relaciones H₂/guayacol experimentales mucho más cercanas a los valores termodinámicos. Por lo tanto, al aumentar la presión se incrementa la disponibilidad de H₂ en el medio lo que favorece la formación de compuestos 0-O y, a su vez da lugar a menores cantidades relativas de 2-O y 1-O.

Independientemente de la presión inicial de H₂, tanto la conversión del guayacol como la ratio HDO aumentan con el tiempo. No obstante, la variación con el tiempo sí depende de la presión inicial de H₂, cuanto más alta es la presión inicial de H₂, más acusados son los cambios observados para la conversión del guayacol y la ratio HDO. De la misma manera, también se observa una evolución distinta de la distribución de los productos con la presión inicial de H₂.

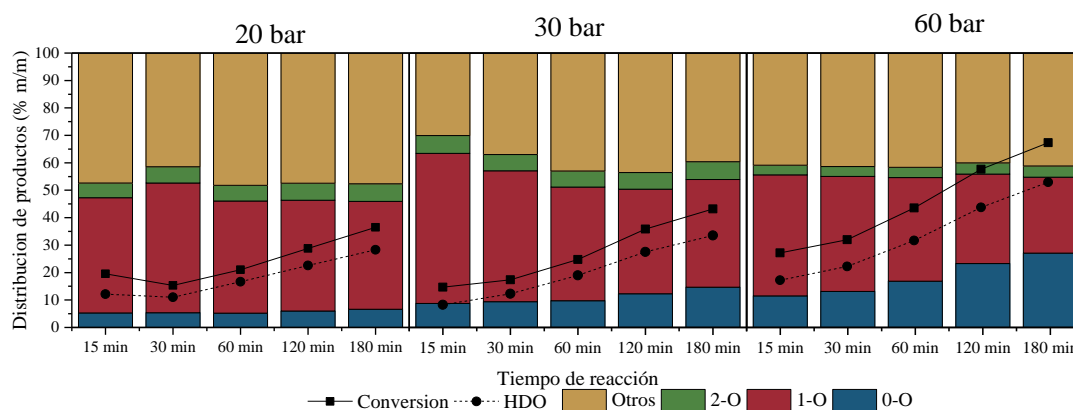


Figura 2-34. Resultados de la actividad catalítica de Mo₂C/CNF en la HDO de guayacol con el tiempo para una carga de 0.15 g cat/g guayacol a 300 °C y una presión: a) 20 bar, b) 30 bar, c) 60 bar.

Por un lado, cuando se utiliza una presión inicial de H₂ baja, la composición del líquido se mantiene relativamente estable a lo largo de la reacción de 3 h. Sólo se observan pequeñas variaciones a lo largo del tiempo para las cantidades relativas de compuestos de 1-O y 0-O, respectivamente; lo que conduce a un aumento moderado de la ratio HDO. Por otro lado, el aumento de la presión inicial de H₂ potencia el efecto del tiempo de reacción sobre la composición del producto líquido. En concreto, se observan variaciones más drásticas a lo largo del tiempo al

aumentar la presión de H_2 para los compuestos desoxigenados. Las diferencias en la evolución de estas variables con el tiempo podrían explicarse por las variaciones en la relación H_2 /guayacol.

Una presión más alta favorece la formación de productos desoxigenados, lo que implica mayores producciones de compuestos 1-O y 0-O, así como una mayor ratio HDO. Por ello, la mayor presión estudiada (60 bar) la conversión de guayacol aumentó hasta un 67% y mejoró la producción de compuestos 0-O, especialmente en las primeras etapas de reacción. No obstante, la cantidad de productos de 1-O no muestra un aumento relevante al aumentar la presión de H_2 . Como se ha comentado en el apartado anterior, las bajas presiones de H_2 favorecen las reacciones de desoxigenación y por eso, cuando se trabaja a presiones altas se disminuye el desarrollo de las reacciones de desmetoxilación y deshidroxilación, favoreciendo reacciones de hidrogenación que tienen como productos compuestos totalmente desoxigenados.

2.3.4.3 Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura se estudió empleando una carga de $0.15 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{guayacol}}$ y una presión inicial de 30 bar a distintas temperaturas durante 3 h (180 min). Como se puede observar en la Figura 2-35, este parámetro ejerce una gran influencia tanto en la conversión del guayacol, como en la ratio HDO y la distribución de los productos con el tiempo.

Cuando se utiliza una temperatura baja (270 °C), la conversión de guayacol y la ratio HDO son muy bajas, especialmente durante los primeros 60 min. Independientemente del tiempo de reacción, el producto líquido está compuesto en gran parte por Otros dejando la cantidad de productos HDO por debajo del 30 % m/m.

El aumento de la temperatura de 270 a 300 °C aumenta de manera sustancial la conversión de guayacol y la ratio HDO y a su vez conlleva una disminución significativa de la cantidad relativa de Otros, junto con un aumento de la concentración de productos desoxigenados. El aumento posterior de 300 a 330 °C acentúa el incremento en la conversión de guayacol. Sin embargo, aunque la ratio HDO es mayor, la diferencia es mínima.

A baja temperatura (270 °C), este catalizador podría no estar activo y, como resultado, se observan bajas conversiones y ratios HDO. La mejora en la actividad catalítica a 300 °C podría deberse al efecto cinético positivo de la temperatura en el proceso, aumentando la velocidad de reacción de las reacciones de HDO (Jongorius 2013). El posterior incremento de la temperatura también resultó en un incremento significativo de la conversión. Sin embargo, la formación de productos desoxigenados (1-O y 0-O) no se ve favorecida. Esto puede deberse a que la composición del producto líquido se controla termodinámicamente ya que las reacciones de desoxigenación y deshidratación son exotérmicas (Rogers 2016). Por tanto, el aumento de la temperatura impide el desarrollo de estas reacciones, dificultando así la transformación inicial de los compuestos 2-O en especies 1-O, así como la posterior conversión de estos últimos compuestos en productos 0-

O. Adicionalmente a este efecto limitante, hay que tener en cuenta que la adsorción de H₂ en la superficie del catalizador también es un proceso exotérmico y que un aumento en la temperatura de reacción desfavorece el equilibrio (Kay Lup 2017).

En lo que respecta a la evolución de los resultados de la actividad catalítica con el tiempo, a 270 °C se observan pequeñas variaciones con el tiempo como consecuencia de la baja actividad catalítica del guayacol a bajas temperaturas (Jongerus 2013). A la temperatura intermedia (300 °C), se produce un gran aumento tanto en la conversión como en la ratio HDO. Aunque no hay cambios en la cantidad de Otros, las concentraciones de productos desoxigenados cambian con el transcurso de la reacción. En concreto, la cantidad de productos 1-O va disminuyendo mientras que aumenta la cantidad de 0-O debido a la transformación progresiva de los primeros en los segundos al avanzar la reacción. Al incrementar la temperatura de reacción hasta 330 °C, la conversión de guayacol muestra un aumento sustancial a lo largo del tiempo, pero la ratio HDO no evoluciona del mismo modo. Además, la distribución de productos tampoco se ve muy influenciada por el tiempo de reacción, como posible consecuencia del efecto termodinámico de la presión que impide la transformación de los compuestos de 1-O en especies de 0-O (Kay Lup 2017; Rogers 2016). Como se ha mencionado anteriormente, mayores conversiones de guayacol generan un mayor rendimiento a Otros, sin embargo, la cantidad relativa en el líquido se mantiene constante.

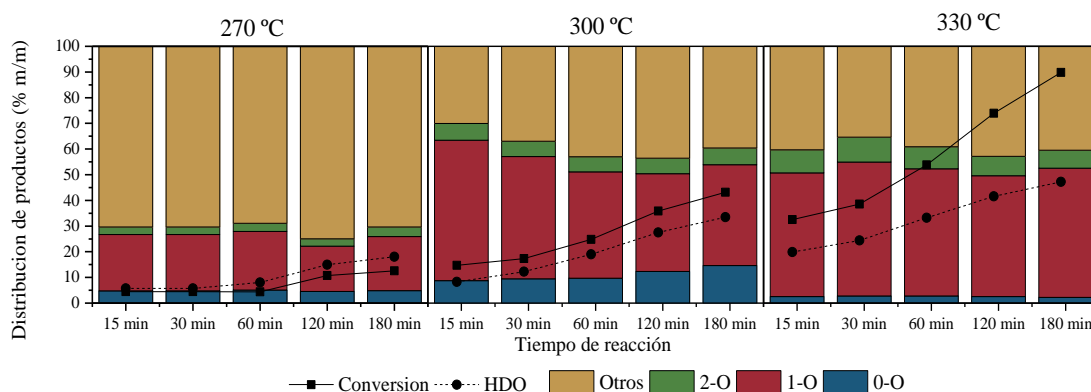


Figura 2-35. Resultados de la actividad catalítica del Mo₂C/CNF para una carga de 0.15 g cat/g guayacol a 30 bar con el tiempo y distintas temperaturas: a) 270 °C, b) 300 °C, c) 330 °C.

2.3.4.4 Efecto de la ratio H₂/guayacol a distintas presiones H₂ y volúmenes

Por último, se estudió el efecto de la ratio H₂/guayacol empleando distintos volúmenes de reacción y presiones, alimentando una carga de catalizador 0,15 g_{cat}/g_{guayacol} a 300 °C durante 2 h. Los resultados se muestran en la Figura 2-36 para presiones iniciales de H₂ de 20, 30 y 60 bar y dos volúmenes de líquido de reacción, 200 y 120 ml, lo que permite modificar la relación H₂/guayacol

inicial de 1,51 a 4,55 mol H₂/mol guayacol y de 4,55 a 13,60 mol H₂/mol guayacol, utilizando el volumen de reacción grande y pequeño, respectivamente.

Independientemente del volumen del líquido, un aumento de la presión inicial de H₂ de 20 a 60 bar, conduce a un aumento de la conversión del guayacol y de la ratio HDO. Sin embargo, el aumento depende del volumen de reacción: volúmenes más pequeños (120 ml) presentan variaciones más grandes que al emplear volúmenes más grandes (200 ml). Emplear un volumen menor permite alimentar una mayor cantidad de H₂ a la misma presión inicial, lo que aumenta la relación H₂/guayacol del ensayo lo que influye en la composición final.

Cuando se emplea un volumen de reacción pequeño (120 ml), el aumento de la presión de H₂ resulta en un incremento de los compuestos 0-O debido a que, un aumento de la presión inicial de H₂ incrementa la relación H₂/guayacol, y por ende favorece las reacciones de HDO frente a las reacciones de oligomerización y condensación (Liu 2017b; Moreira 2018; Raikwar 2018) es decir, las cantidades relativas de 2-O y 1-O disminuyen mientras que la de 0-O aumenta, probablemente debido a la transformación progresiva de estos compuestos en productos totalmente desoxigenados.

Para volúmenes altos (200 ml) incrementar la presión inicial de 20 a 30 bar no supone un cambio drástico en la composición del líquido, mientras que el aumento de 30 a 60 bar sí que aumenta la cantidad relativa de 0-O. Esto sugiere que existe una transformación de compuestos 1-O y 0-O en Otros cuando las conversiones de guayacol son muy altas.

Si se comparan los experimentos realizados con la misma relación experimental H₂/guayacol (4,45 mol/mol) utilizando una presión de H₂ y un volumen de reacción de 60 bar y 200 ml, y 30 bar y 120 ml, se observa una mayor conversión y una mayor ratio HDO en el primer ensayo. Además, el líquido presenta una mayor cantidad de compuestos 0-O junto con una menor proporción de especies 1-O. Estas diferencias pueden ser explicadas por la relación termodinámica H₂/guayacol. En el caso de emplear 60 bar y 200 ml, la relación termodinámica es de 5.1 mol H₂/mol guayacol, mientras que a 30 bar y 120 ml es de 1.25 mol H₂/mol guayacol (Cai 2001), por lo que en el primer escenario se incrementa la disponibilidad de H₂ en el medio de reacción. Esta mayor cantidad de H₂ aumenta la conversión de guayacol y desplaza la distribución de productos hacia la formación de más especies desoxigenadas (compuestos 0-O), aumentando la ratio HDO del proceso (Jongorius 2013; Liu 2017b; Moreira 2018; Raikwar 2018).

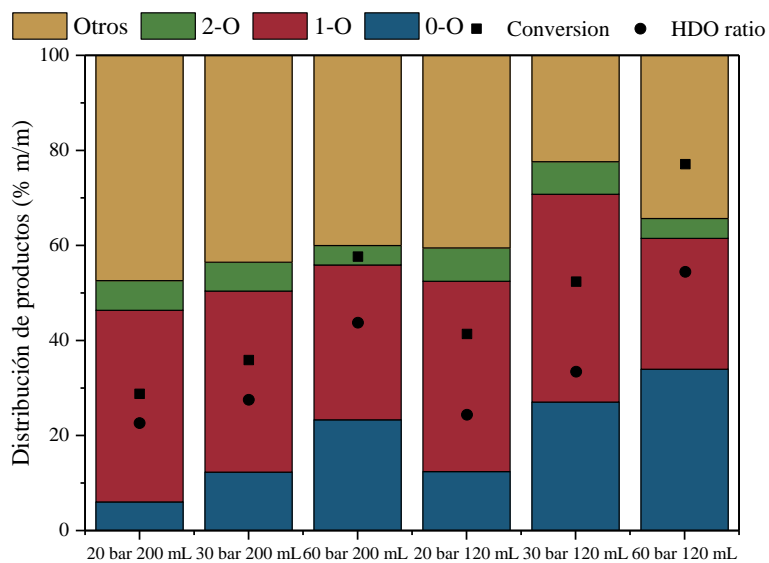


Figura 2-36 . Efecto de la ratio H₂/guaiacol en la conversión, ratio HDO y distribución de productos empleando distintos volúmenes y presiones a 300 °C con una carga de 0.15 g cat/g guaiacol.

2.4 Conclusiones

Los catalizadores soportados en distintos materiales de carbono nanoestructurados exhiben distintos comportamientos dependiendo de la naturaleza del soporte, que tiene un efecto directo en la formación de la fase β -Mo₂C durante la carborreducción con hidrógeno. El catalizador soportado en nanofibras de carbono presentó el mejor comportamiento catalítico, dando lugar a la mayor conversión y rendimiento a los productos deseados (principalmente fenol, benceno y ciclohexano). Este comportamiento se atribuyó a la mayor estabilidad térmica del soporte, que impidió su gasificación y promovió la formación de los cristales β -Mo₂C. Este catalizador exhibió nanopartículas bien dispersas de β -Mo₂C de aproximadamente 11 nm. Por el contrario, los otros soportes sufrieron una gasificación severa (60-70 % m/m), lo que dio lugar a catalizadores con una menor actividad y eficiencia en la HDO, con independencia del tamaño del cristal β -Mo₂C.

En lo que respecta a las condiciones de carborreducción, **la temperatura** tuvo un efecto positivo en la formación de carburos de Mo, tanto en el contenido de esta fase como en su tamaño y estructura cristalina. Para la formación de la estructura β -Mo₂C son necesarias temperaturas superiores a 650 °C. Los catalizadores carborreducidos a bajas temperaturas presentan altas concentraciones de óxidos y oxicarburos de Mo, lo que conlleva una baja actividad catalítica con bajos rendimientos a productos desoxigenados y por tanto bajos rendimientos en la HDO.

La rampa de calentamiento modifica sustancialmente el tamaño de los cristales β -Mo₂C; sin embargo, no influye en el estado de oxidación del Mo, siendo el β -Mo₂C y el oxicarburo las fases predominantes. Rampas de calentamiento más suaves forman cristales más grandes, por lo que el catalizador carborreducido a 1 °C/min presenta los mayores dominios cristalinos de β -Mo₂C (por encima de 10 nm) que muestran una mayor actividad catalítica

El tiempo de carborreducción es uno de los parámetros más determinantes en la formación, tamaño y concentración de los cristales β -Mo₂C. Para tiempos menores a 6 h se observa una concentración superficial de Mo entre el 2.0 y 3.3 % at. mientras que para tiempos superiores se obtienen concentraciones mucho más altas como consecuencia de una gasificación excesiva. Además, tiempos más largos fomentan la sinterización de los cristales hasta alcanzar 24.1 nm (tras 18 h de carborreducción). Los mejores resultados atendiendo a la conversión y a la ratio HDO se obtienen con los catalizadores carborreducidos en 1 o 2 h.

En lo que se refiere a la **influencia en el método de impregnación**, la ausencia de grupos oxigenados potencia la impregnación de AHM/CNF cuando se emplea una ruta hidrotermal para la síntesis. De los tres tratamientos el CNF_{HCl} es el único que consigue anclar fuertemente la AHM, y por tanto se empleó este como soporte en las impregnaciones vía seca (DI), hidrotermal (HT) e hidrotermal asistida con etilenglicol (HT+EG).

Todos los materiales mostraron una alta actividad, con conversiones superiores al 73,0 % y altas ratios HDO, siendo clave la cantidad de Mo superficial. El catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}_{\text{HCl}}$ HT presenta una mayor superficie de Mo que junto con un tamaño de partícula de 10 nm, favorece la accesibilidad de los centros activos dando lugar a una conversión de 96,0%. Además, este material da lugar a una alta concentración de O-O (46,0%) en el líquido final que resultó en una ratio HDO del 84%.


Por último, se estudiaron **distintos parámetros en la reacción de HDO de guayacol**: carga del catalizador, presión inicial de H_2 , temperatura, tiempo de reacción, relación $\text{H}_2/\text{guayacol}$ y volumen de reacción del líquido.

Un aumento en la carga del catalizador incrementa la conversión de guayacol y la ratio HDO, así como la concentración de productos de HDO en la fase líquida. El aumento de la presión inicial de H_2 incrementa tanto la relación de $\text{H}_2/\text{guayacol}$ experimental como la $\text{H}_2/\text{guayacol}$ termodinámica, lo que se traduce en un aumento de la disponibilidad de H_2 en el medio de reacción y, por lo tanto, se incrementa la conversión de guayacol y la ratio HDO. Independientemente de la presión de H_2 , se observa siempre una tendencia creciente de ambos resultados con el tiempo, aunque estas variaciones se acentuaron notablemente a altas presiones.

El aumento inicial de la temperatura, desde 270 a 300 °C aumenta la conversión de guayacol, la ratio HDO, así como la cantidad de productos desoxigenados en el líquido. Sin embargo, el aumento de 300 a 330 °C obstaculiza la conversión de especies parcialmente desoxigenadas en productos totalmente desoxigenados debido a la naturaleza exotérmica de algunas de las reacciones químicas implicadas en el proceso.

La mejora en la conversión del guayacol y en la ratio HDO, al aumentar la presión de H_2 depende del volumen de reacción. Se producen variaciones más marcadas cuando el volumen es más pequeño como consecuencia de la mayor variación en la relación $\text{H}_2/\text{guayacol}$. Además, cuando se alcanzó la misma relación $\text{H}_2/\text{guayacol}$ se alcanzan mayores conversiones de guayacol, ratios HDO y concentraciones a productos totalmente desoxigenados utilizando una mayor presión inicial de H_2 y un volumen más grande debido a la mayor relación termodinámica de $\text{H}_2/\text{guayacol}$ que se alcanza en esas condiciones.

CAPÍTULO 3 DESOXIGENACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS PROVENIENTES DE BIOMASA OLEAGINOSA UTILIZANDO CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO



En este Capítulo se va a abordar la desoxigenación de ácidos grasos desde dos estrategias diferentes: la hidrodeseoxigenación empleando un catalizador basado en $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ modificado con Ce, y la descarbonilación empleando catalizadores de Pd inmovilizado sobre CNF.

En el primer caso, se estudiará la influencia del método de impregnación y de la carga de Ce en la hidrodeseoxigenación de ácido esteárico, comparando los resultados con el catalizador desarrollado en la primera parte de la Tesis doctoral para la HDO de guayacol ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$).

En el segundo caso, se va a describir el trabajo derivado de la estancia en Wageningen University and Research (Países Bajos), en el que se aborda la desoxigenación de ácido esteárico mediante descarbonilación. Para ello se diseñaron catalizadores basados en la inmovilización de Pd sobre la CNF para conseguir una alta dispersión de la fase metálica. Tanto la caracterización de los materiales como los resultados de la actividad catalítica de los mismos que están incluidos en esta sección, se encuentran detallados en el **artículo VII**.

3.1 Estado del arte

Los ácidos grasos y sus derivados son bio-moléculas de naturaleza lipídica formadas por una cadena hidrocarbonada de longitud y estructura variable unida a un grupo carboxílico. Entre los ácidos grasos se pueden encontrar cadenas saturadas, como el ácido esteárico ($\text{C}_{17}\text{-COOH}$), el ácido palmítico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-COOH}$) o el ácido lignocérico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{-COOH}$), o insaturadas, como el ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$) o el ácido linoléico ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$) (Napier 2010). La desoxigenación de ácidos grasos es una estrategia muy interesante para la obtención de biocombustibles, habiendo llegado incluso a su aplicación industrial, como el caso de Neste Oil's NexBTL o UOP/Eni's Ecofining, que producen combustibles a partir de aceites vegetales y grasas animales mediante su hidrodeseoxigenación catalítica (Santillan-Jimenez 2012).

En general, los tratamientos químicos que se realizan sobre los ácidos grasos tienen como objetivo la eliminación selectiva de los átomos de oxígeno, ya que son estos los que reducen la calidad de los biocarburantes y bioproductos que se pueden obtener de los mismos.

Sin embargo, aunque la HDO de ácidos grasos es un proceso muy competitivo industrialmente, existen otras opciones como la descarbonilación o la descarboxilación. La descarbonilación es otro tipo de reacción que elimina átomos de oxígeno en la molécula, pero que a su vez rompe un enlace C-C generando CO y H_2O como subproductos. Por otro lado, la descarboxilación elimina el oxígeno del grupo ácido de la molécula rompiendo el enlace C-C que une la cadena hidrocarbonada con el grupo carboxílico produciendo CO_2 , tal como se muestra en la Figura 3-1 (Arun 2015).

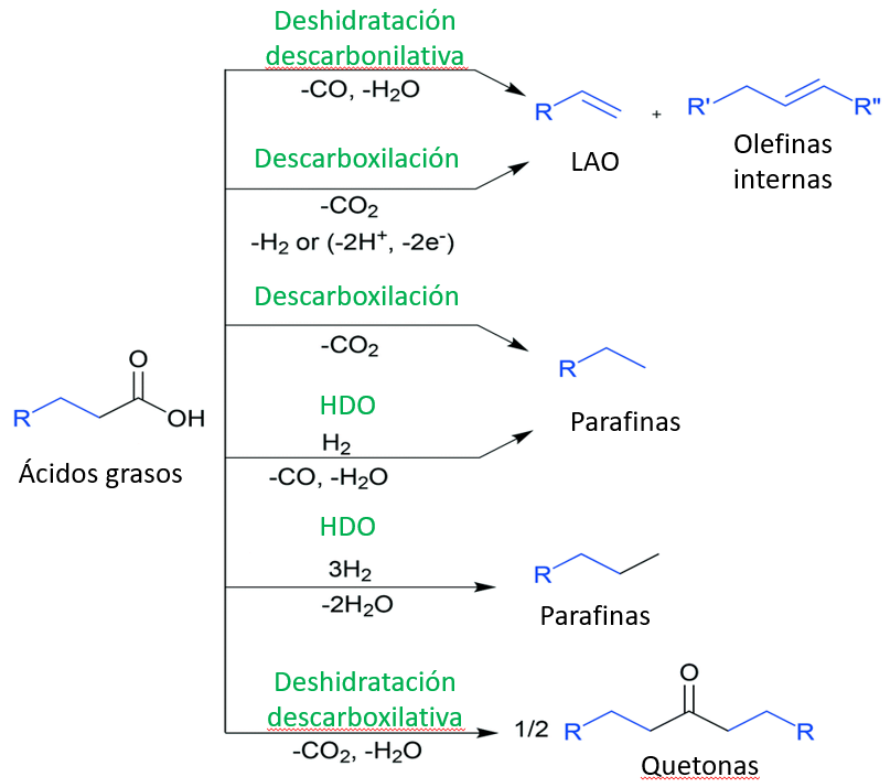


Figura 3-1. Mecanismo generalizado de desoxigenación de ácidos grasos (Arun 2015).

En concreto, la descarboxilación y la descarboxilación tienen la ventaja de producir α -olefinas lineales, también denominadas LAO (por sus siglas en inglés, *linear alpha olefins*). Las LAO son alquenos básicos con una fórmula química basada en C_xH_{2x} que se suelen emplear en la fabricación de productos industriales y de consumo como detergentes, surfactantes solubles en aceite, lubricantes sintéticos y polímeros basados en olefinas como el polietileno (Nicholas 2017). Sin embargo, su producción proviene casi exclusivamente de fuentes no renovables como la oligomerización del etileno o mediante el proceso Fischer-Tropsch a partir de gas de síntesis de origen no renovable (Belov 2010). Con el objetivo de sustituir el carbono de origen fósil empleado como materia prima y mejorar la sostenibilidad del proceso, se han investigado diferentes fuentes como la biomasa. En concreto, los ácidos grasos que se encuentran en abundancia tanto en los aceites vegetales como en las grasas animales representan una opción muy atractiva debido a que su descarboxilación selectiva puede ser el inicio de la producción de LAO de una manera más sostenible (Chatterjee 2018).

3.1.1 Hidrodesoxigenación de ácidos grasos

Como se ha descrito anteriormente, la HDO de ácidos grasos es un proceso muy atractivo industrialmente. Se trata de un proceso cuyo fin es obtener hidrocarburos de cadena larga y alcoholes grasos (cadenas largas de hidrocarburos unidas a un grupo alcohol (Sánchez 2017). Sin embargo, aunque existen alternativas más sostenibles, en la actualidad tanto los hidrocarburos de

cadena larga como los alcoholes grasos se producen principalmente en la industria petroquímica representando este sector un 85 % de la producción mundial. Para ello, se emplean catalizadores basados en cobre y cromo, en condiciones de alta presión y temperatura (100-200 bar y 250-350 °C), lo que da lugar a una baja selectividad y, a la desactivación de los catalizadores (Martínez-Prieto 2019).

Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores de esta Tesis, el estudio de la reacción HDO catalizada se ha basado principalmente en el uso de catalizadores convencionales (e.g., Co-MoS₂/Al₂O₃ y Ni-MoS₂/Al₂O₃), en metales de transición (e.g., Cr, Mo, Nb, Ni, Ta, V y W), y en metales nobles (e.g., el Pd, Pt, Pt-Re, Rh y Ru) muchos de los cuales están soportados en alúmina (Al₂O₃). En la HDO de ácidos grasos, los inconvenientes de estos catalizadores son principalmente los mismos: los soportados en alúmina se desactivan debido a su transformación en bohemita a altas temperaturas en presencia de agua y los catalizadores basados en azufre tienden a contaminar los productos finales de la reacción (Li 2015). Aunque los metales nobles como el platino o el paladio son los más eficientes (Jin 2019), los carburos de metales de transición soportados en NMC son una alternativa prometedora.

Lu et al. emplearon Mo₂C sobre carbono mesoporoso en la HDO de estearato de metilo, obteniendo conversiones cercanas al 100% con alta selectividad a octadecano (93,6 %) (Lu 2015). *Han et al.* estudiaron distintos compuestos modelo de ácidos grasos (laurato de metilo, palmitato de metilo, estearato de metilo y estearato de etilo) en la HDO empleando un catalizador basado en Mo₂C/CNT con una carga del 20 % m/m de Mo₂C. Modificando la temperatura (240-260 °C), el tiempo (1-3 h) y la cantidad de disolvente (0-20 ml), los autores comprobaron cómo estos catalizadores son capaces de convertir completamente el ácido graso, obteniendo altos rendimientos a los hidrocarburos correspondientes (Han 2011).

Kim et al. emplearon Mo₂C soportado en distintos soportes carbonosos como rGO, carbono esférico vítreo, AC y carbono mesoporoso, en la HDO de ácido oleico. En condiciones de reacción moderadas (T = 350 °C, P = 5,0 MPa, relación H₂/aceite = 4,5, velocidad espacial = 2 h⁻¹) el catalizador Mo₂C/rGO exhibió la mayor actividad catalítica, alcanzando un rendimiento del 20 % y una selectividad a hidrocarburos relativamente alta (80%). Al comparar este catalizador con un catalizador comercial (CoMoS_x/Al₂O₃), utilizando triglicéridos naturales como reactivo, en las mismas condiciones, el catalizador Mo₂C/rGO presenta rendimientos superiores a los del catalizador comercial (Kim 2015). A su vez, *Qin et al.* también compararon distintos soportes para el Mo₂C (rGO, AC, grafito y fullereno) obteniendo altos rendimientos (90,3 %) en el caso de emplear Mo₂C/rGO. La mayor actividad catalítica de este soporte frente a los otros se debe principalmente al incremento en el tamaño de partícula, lo que permite la mayor transferencia de electrones necesaria en este tipo de reacciones (Qin 2014).

Sin embargo, no solo el rGO dio lugar a resultados prometedores en la HDO de ácidos grasos; las CNF también presentaron altas conversiones y selectividades. *Quin et al.* prepararon $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ con diferentes cargas en la HDO de palmitato metílico y aceite de maíz, llegando a alcanzar una conversión del 98% y un rendimiento del 95% a alcanos en el caso de impregnar el catalizador con un 20 % m/m Mo. Además, el catalizador pudo ser usado hasta 5 veces sin ver afectada su actividad catalítica (Qin 2013). *Hollak et al.* estudiaron la actividad, selectividad y estabilidad para la HDO de ácido oleico de catalizadores basados en $\text{W}_2\text{C}/\text{CNF}$ y $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$. El $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ mostró una mayor actividad y estabilidad siendo más selectivo a las parafinas que a las olefinas que el $\text{W}_2\text{C}/\text{CNF}$ (Hollak 2013).

Siguiendo esta línea, *Stellwaleng et al.* variaron la distribución del precursor metálico (AHM ó amonio de metatungstano monohidratado) modificando la cantidad de grupos oxigenados presentes en el soporte (CNF) y empleando un flujo de N_2 a alta temperatura (900 °C) para preservar la dispersión en la carborreducción. El soporte con más grupos oxigenados presentó tamaños de cristal mucho más pequeños (< 3 nm) mientras que el soporte con menos grupos oxigenados presentó tamaños de cristal de 10 nm para el Mo_2C y de 12 nm para el W_2C . Las nanopartículas de mayor tamaño exhibieron un mejor comportamiento en la HDO de SA debido a que presentaban mayor resistencia a la oxidación, incrementando tanto su actividad como su producción de alcanos a partir de alcoholes (Stellwagen 2015).

Macedo et al. observaron diferencias en las actividades HDO según la accesibilidad de grandes moléculas como el SA. Para ello, prepararon dos tipos de carburo, $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{CNF}$ y $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$, con un número similar de centros activos, observando una mayor cinética con la fase $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ (Souza Macedo 2019).

Sin embargo, una de las posibles desventajas de los catalizadores basados en Mo_2C radica en que, en un ambiente ligeramente oxidante, el molibdeno termina transformado en su forma óxida provocando la desactivación del catalizador con el paso del tiempo. Una alternativa muy interesante para aumentar la resistencia a la desactivación y mejorar la actividad de los catalizadores es el dopaje con otras especies distintas a la fase activa. En lo que respecta a la modificación del Mo_2C , en general, se ha empleado Ni (Huang 2011; Tang 2017) debido a que el proceso de carborreducción se ve altamente mejorado por este metal (Shi 2012) aunque, también se han empleado metales como el Fe, el Co y el Ni en la producción de alcoholes de alto peso molecular obteniendo resultados prometedores (Xiang 2008; Tang 2017). Sin embargo, la modificación del Mo_2C con óxidos todavía no ha sido estudiada. En concreto, el óxido de cerio (CeO_2) es conocido como promotor debido a que presenta una alta concentración de vacantes de oxígeno, y a su vez, inhibe la formación de carbono, lo que aumenta la vida útil del catalizador (Laosiripojana 2005), por lo que podría mejorar significativamente la actividad de los catalizadores basados en Mo_2C .

3.1.2 Descarbonilación de ácidos grasos

La descarbonilación consiste en la eliminación de un grupo carboxilo (-COOH) en forma de CO y muy raramente se observa en reacciones químicas no catalizadas. La reacción de descarbonilación forma parte del concepto general de desoxigenación de ácidos grasos, en los que también se incluyen las reacciones de descarboxilación, deshidratación e hidrodeseoxigenación (Janampelli 2019). Mientras que la descarboxilación de los ácidos grasos (C_n) conlleva la producción de alcanos lineales y alquenos (C_{n-1}), la deshidratación se combina con la descarbonilación y descarboxilación para dar alquenos y cetonas, respectivamente (Figura 3-1). Sin embargo, aunque existen varias reacciones de desoxigenación que producen LAO, en la mayoría de los casos, los rendimientos obtenidos son muy bajos. Esto se debe principalmente a que muchos sistemas no son capaces de alcanzar la fuerte energía necesaria para romper el enlace C-O y C=O al principio de la reacción (Chatterjee 2018).

Con el fin de reducir las energías de activación y las temperaturas de reacción, para así aumentar la selectividad a LAO, muchos investigadores han tratado de identificar catalizadores adecuados tanto homogéneos como heterogéneos. Sin embargo, aunque muchos catalizadores han mostrado actividades y selectividades prometedoras, todavía están lejos de cumplir con los números de recambio (TON) necesarios para llevar el proceso a un nivel industrial viable (Hagen 2005).

Los métodos clásicos de conversión de los ácidos grasos en olefinas (incluidos los métodos de producción de LAO) se basan en la descarboxilación oxidativa con $Pb(OAc)_4$, la electrólisis de Kolbe, o la descarboxilación catalizada por Ag. No obstante, estos métodos presentan grandes inconvenientes como la necesidad de grandes cantidades de un reactivo tóxico o la generación de intermedios altamente reactivos (radicales), lo que da lugar a bajos rendimientos al producto deseado. De entre todos los procesos factibles para la síntesis de LAO a partir de los ácidos grasos, la descarbonilación catalizada ofrece un enfoque interesante.

Normalmente, el proceso de descarbonilación se lleva a cabo en sistemas catalíticos homogéneos, los cuales emplean metales de transición como el paladio, el rodio, el iridio y, en menor medida, el níquel o el hierro (Zhang 2018; Chatterjee 2016). De entre ellos, los catalizadores homogéneos basados en paladio han demostrado una mayor actividad catalítica en la descarbonilación de ácidos grasos, obteniendo conversiones del 60-75 % y valores de selectividad superiores a 97 mol% con cargas bajas como 0,01 mol% en Pd (Miller 1993; Kraus 2012). Pese a estos buenos resultados, para obtener una alta selectividad a LAO se necesitan altas temperaturas de reacción (230-250 °C) y la destilación continua del líquido lo que previene la isomerización del doble enlace.

Algunos autores han conseguido disminuir la temperatura de reacción hasta los 110 °C a expensas de incrementar la cantidad de catalizador (3 mol %). Sin embargo, para no disminuir la

selectividad a LAO se obtienen TON relativamente bajos (TON <33) (Gooßen 2004; Chatterjee 2018). Aunque los resultados son prometedores, la recuperación de los catalizadores homogéneos sigue siendo un desafío y, por lo tanto, su aplicación industrial, aun hoy día, es limitada.

Los catalizadores heterogéneos presentan una mayor estabilidad térmica y son fáciles de recuperar, pero a su vez han demostrado que, en la mayoría de los casos, presentan selectividades por debajo del 30 % a LAO debido a su desactivación (Lopez-Ruiz 2015; Chatterjee 2017). En concreto, Davis et al. emplearon catalizadores heterogéneos tanto de paladio (Lopez-Ruiz 2015) como de platino (Lopez-Ruiz 2014) soportados en carbono en la descarbonilación de ácido heptanoico. Para ambos metales se observó una rápida isomerización de la LAO sobre las nanopartículas metálicas, que resultó en unos bajos valores relativos de la frecuencia de recambio (TOF <19 h⁻¹) y baja selectividad a LAO (<15 mol%). Los resultados más prometedores han sido obtenidos en un reciente trabajo por Chatterjee y Jensen (TOF= 420 h⁻¹ y una selectividad >95 mol%). Se basaron en un sistema catalizado por Pd/AC comercial con una carga del 10 % en m/m y emplearon ligandos de fosfina como pre-catalizador de la reacción (Chatterjee 2017). El proceso, aunque no requiere la destilación in situ del producto, necesita temperaturas más altas de reacción (250-300 °C) y carga de catalizador más elevadas (1 mol%) que los catalizadores homogéneos basados en Pd.

Por tanto, para la producción de LAO a partir de ácidos saturados o insaturados, tanto los sistemas catalíticos homogéneos como los heterogéneos presentan inconvenientes que imposibilitan su aplicación industrial. La inmovilización de catalizadores homogéneos sobre soportes sólidos surge como una alternativa que pretende incluir las ventajas tanto de los catalizadores homogéneos (alta conversión, alta selectividad, bajas limitaciones de transferencia de masa) como las de sus homólogos heterogéneos (facilidad de recuperación y reutilización, bajas pérdidas de catalizador y resistencia a altas temperaturas) en un mismo material.

La inmovilización de metales permite soportar catalizadores homogéneos en materiales nanoestructurados de manera atómica, ya sea de un solo átomo metálico o de agrupaciones de varios, para obtener un catalizador heterogéneo de altas prestaciones (Chen 2018). Esta novedosa clase de materiales presenta una mejor actividad y selectividad catalítica que los basados en nanopartículas debido a que todos los átomos metálicos pueden estar accesibles en el proceso, aumentando así el área activa del catalizador. Por consiguiente, tanto la eficiencia como la selectividad puede mejorarse considerablemente al emplear metales inmovilizados en soportes estructurados (Zhang 2016).

Sin embargo, la síntesis de catalizadores dispersos atómicamente, en muchos casos, puede resultar en agrupaciones de los mismos lo que disminuye de la densidad de los sitios activos y, por tanto, su rendimiento catalítico (Chen 2019). Normalmente, para mitigar la agrupación metálica se opta

por disminuir la carga de metal a un nivel extremadamente bajo, lo que favorece tanto la dispersión del metal como el coste del catalizador. Sin embargo, desde el punto de vista catalítico, se prefiere un alto contenido metálico bien distribuido por la superficie del catalizador, lo que favorece la actividad ya que presenta un mayor número de sitios activos (Rivera-Cárcamo 2018). Por tanto, es crucial la existencia de una fuerte interacción metal-soporte que prevenga la agregación de los átomos aislados, ya que, en la práctica, cargas superiores al 1 % m/m han resultado en la agregación inherente de los átomos metálicos.

Como una posible solución a la estabilización de átomos metálicos se presenta el acomplejamiento de los metales con ligandos orgánicos, lo cual permite incorporar el metal sin afectar su estado de oxidación y previniendo su agregación (Chen 2018). Esos ligandos orgánicos no sólo evitan la agregación de metales por impedimento estérico, sino que también pueden servir como agentes aglutinantes para anclar los metales al sustrato (Liu 2017a).

Otro de los factores que se deben considerar en el diseño de catalizadores inmovilizados es el soporte. Recientemente, varios trabajos se han centrado en la dispersión atómica de metales sobre materiales de carbono en lugar de en los óxidos metálicos convencionales, ya que debido a la unión covalente directa que tienen con dichos materiales, evitan en mayor medida la desactivación de las especies metálicas involucradas (Serp 2010). De entre todos ellos, soportes como el grafeno, los nanotubos de carbono y las nanofibras de carbono parecen ser candidatos prometedores (Elkasabi 2017). En particular, se ha comprobado que las CNF funcionalizadas exhiben alta densidad de sitios de anclaje, lo que favorece una buena dispersión de las especies metálicas catalíticas (Axet 2019).

3.2 HDO de ácidos grasos

En este capítulo se exponen la metodología experimental y resultados obtenidos para los catalizadores basados en Mo₂C/CNF dopados con Ce para la hidrogenación de SA.

3.2.1 Metodología experimental

A continuación, se va a describir la metodología experimental empleada tanto en la síntesis de los Mo₂C/CNF, así como en los ensayos catalíticos realizados con el fin de comparar la actividad de los mismos.

3.2.1.1 Síntesis de Mo₂C/CNF dopados con Ce

Se emplearon tres metodologías distintas para la síntesis de los catalizadores mediante impregnación vía seca. Se tomó como referencia un catalizador al 10 % m/m de Mo₂C soportado en CNF carborreducido a 750 °C durante 1 h empleando una rampa de calentamiento lenta (1 °C/min), desarrollado en anteriores capítulos de esta Tesis, al cual se le adicionó un 0,5 % de Ce,

estudiando el efecto del método de impregnación de las fases metálicas. Una vez determinada la mejor estrategia de síntesis, se estudió el efecto de la carga de Ce (0,15 %, 0,5 % y 1,5 % m/m).

Los catalizadores se prepararon mediante DI de ambas sales (AHM y nitrato de cerio (III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)) empleando las nanofibras de carbono oxidadas con HCl y HNO_3 (CNF) como soporte (Tabla 3-1) descritas en la sección 2.2.1. Se establecieron tres métodos para la impregnación de las sales: método de post-impregnación, impregnación sucesiva y co-impregnación.

En el primer caso, el catalizador de referencia (Mo_2C/CNF) impregnado por DI y posteriormente carborreducido a 750 °C (1 °C/min) con una carga del 10% de Mo se le añade la disolución precursora de Ce; el material resultante se trata térmicamente con nitrógeno (*Nitrogen Thermal Process*, NTP). Este tratamiento térmico se realizó en un reactor tubular de lecho fijo empleando 100 ml_N/min. El material se calentó hasta 400 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min, una vez alcanzada la temperatura máxima se mantuvo durante 2 h.

Para la síntesis mediante el método de impregnación sucesiva se utilizó la CNF impregnada con AHM como material de partida; una vez impregnado el soporte se secó a 60 °C durante la noche y posteriormente se impregnó el precursor de Ce. Una vez realizadas ambas impregnaciones, el material se carborredujo a 750 °C (1 °C/min) durante 1 h.

Por último, el método de co-impregnación consistió en la disolución de ambas sales precursoras (AHM y $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) en agua para su posterior impregnación simultánea sobre la CNF. La disolución tomó un color amarillo intenso debido a las posibles reacciones redox entre ambos metales. Una vez impregnado, este material se carborredujo empleando las mismas condiciones que en el método anterior.

Para determinar la estrategia de impregnación, los catalizadores se prepararon con una carga del 10 % m/m de Mo y 0,5 % m/m de Ce. En el caso del método de impregnación más prometedor, el catalizador se preparó con distintas cargas de Ce (0,15 y 1,5 % m/m), sin variar la cantidad nominal de Mo (10% m/m).

Tabla 3-1. Resumen de los catalizadores sintetizados.

Método de impregnación	Orden de impregnación de las sales	Tratamiento térmico
Post-impregnación	1.AHM 2. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	1.CHR 2.NTP
Impregnaciones sucesivas	1.AHM 2. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CHR
Co-impregnación	1.AHM+ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CHR

3.2.1.2 HDO de ácido esteárico utilizando catalizadores de Mo₂C/CNF dopados con Ce

Con el objetivo de evaluar la actividad catalítica de los materiales desarrollados, se estudió la reacción de HDO de un ácido graso (ácido esteárico (SA), C₁₈H₃₆O₂) utilizando n-decano como medio de reacción. La reacción se llevó a cabo en un reactor a presión EZE-Seal de 100 ml descrito en el capítulo 2.2.6. Para ello, se introdujo una disolución formada por 1,6 g de ácido esteárico, 40 ml de n-decano y 0,2 g de catalizador y se presurizó (a temperatura ambiente) con 40 bar de H₂.

El reactor se calentó hasta 300 °C bajo agitación suave (300 rpm); durante el proceso de calentamiento la presión aumentó hasta 63 bar y se mantuvo constante durante toda la reacción. La HDO se llevó a cabo durante 3 h bajo una agitación vigorosa de 1000 rpm. Transcurrido este tiempo, el reactor se enfrió súbitamente sumergiéndolo en un baño de agua. Una vez enfriado hasta 60 °C, se abrió y se procedió a extraer el catalizador y el líquido del reactor, al que se añadieron 20 ml de tolueno para evitar la precipitación del SA. El líquido resultante se recuperó mediante filtración y se caracterizó mediante cromatografía de gases.

Previamente a la inyección en el equipo, el líquido resultante se derivatizó empleando N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). Para ello, se tomaron dos alícuotas de 1,5 ml del líquido de reacción al que se le añadió 270 µl/ml de BSTFA. La mezcla se sonicó durante 1 h a 60 °C lo que permite una completa derivatización del SA según el esquema de la Figura 3-2.

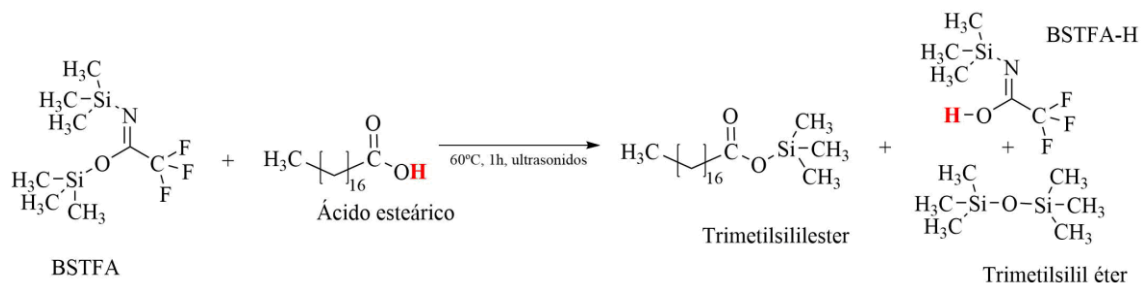


Figura 3-2. Esquema de derivatización del SA.

La identificación de los productos se realizó mediante el equipo Varian GC-MS empleado en el capítulo anterior descrito en el apartado 2.2.1.7.4 y la cuantificación se llevó a cabo mediante el cromatógrafo Perkin Elmer GC-FID descrito en ese mismo apartado. Del líquido, se evaluaron los siguientes parámetros:

Conversión (%), donde n_{AEi} son los moles de ácido esteárico inicial alimentados al reactor y n_{AEf} son los moles de ácido esteárico sin reaccionar calculados mediante las rectas de calibrado del GC-FID.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{n_{SAi} - n_{SAf}}{n_{SAi}} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

El rendimiento de los productos se calculó en base másica, donde g_i son los gramos de producto i en el líquido final y g_{SAi} es los gramos de SA introducidos al reactor.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{g_i}{g_{SAi}} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Balace de masa (%), donde $\sum_i g_i$ es el sumatorio de los gramos de producto i obtenidos en la fracción líquida, g_{SAf} son los gramos de ácido esteárico no reaccionados y g_{SAi} los gramos de ácido esteárico alimentados al reactor.

$$B. M(\%) = \frac{\sum_i g_i + g_{SAf}}{g_{SAi}} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

Selectividad, donde g_i son gramos de producto i obtenidos en la fracción líquida, $g_{SAreaccionados}$ son los gramos de ácido esteárico reaccionados.

$$S_i = \frac{g_i}{g_{SAreaccionados}} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

El cromatograma obtenido se muestra en la Figura 3-3 donde se han resaltado los picos correspondientes a los compuestos presentes en el líquido de reacción tras la etapa de derivatización. Los primeros compuestos en eluir de la columna son el tolueno, los sub-productos de la derivatización y el propio agente derivatizante. Los siguientes en eluir son los alcanos lineales, seguidos de los alcoholes grasos y el SA y, por último, el estearil estearato.

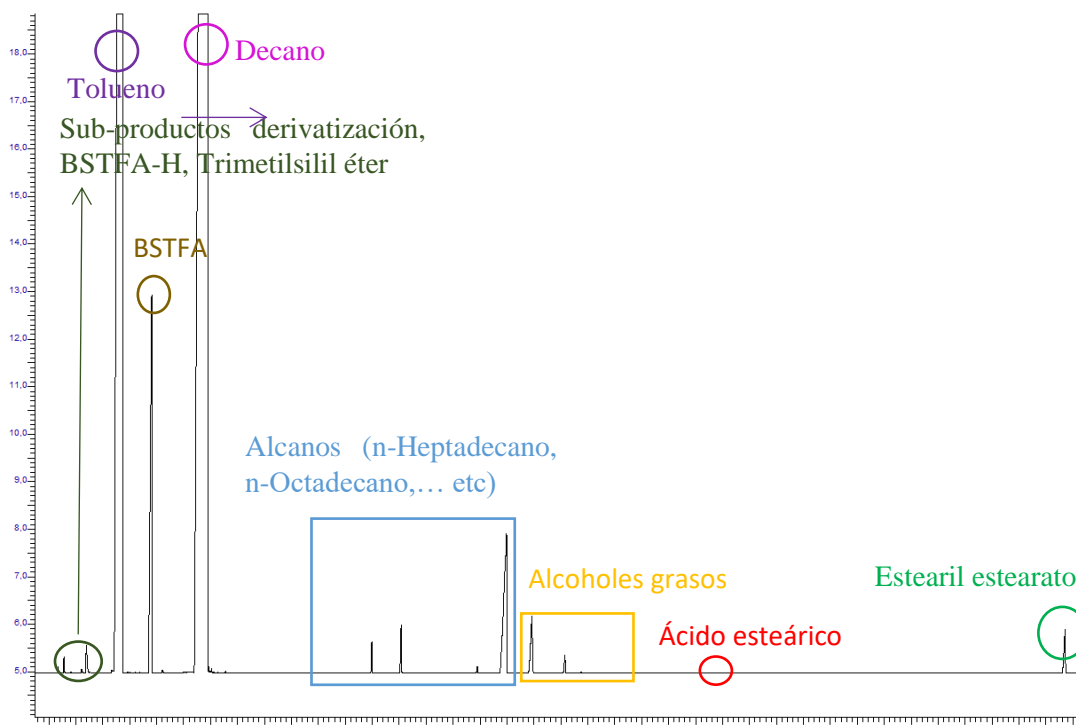


Figura 3-3. Cromatograma del líquido resultante después de la HDO de SA.

3.2.1.3 Caracterización de materiales

Los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ dopados con Ce se caracterizaron mediante técnicas analíticas ya descritas en el capítulo 2.2.1, tales como XPS, XRD, ICP-OES y STEM. Además, se obtuvieron imágenes mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) empleando un microscopio Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa equipado con un detector de electrones retrodispersados que cuenta con analizador EDX Röntec XFlash de Si (Li).

3.2.2 Resultados y discusión

En este apartado se van a describir los resultados de la caracterización de los catalizadores preparados, así como los resultados obtenidos tras los ensayos de HDO de ácido esteárico.

3.2.2.1 Efecto del método de síntesis en los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ dopados con CeO_2

El catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ utilizado como referencia se preparó mediante DI de AHM para obtener un 10 % m/m de Mo. Tras la impregnación, el material se carborredujo a 750 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta los 350 °C seguida de una rampa lenta de 1 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo 1 h. Este catalizador ha sido ampliamente caracterizado en el capítulo 2.4.1: se trata de un material conformado mayoritariamente por nanopartículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ cristalinas de 10,9 nm, donde la carga de Mo tras la carborreducción representa un 12,9 % m/m.

Los catalizadores dopados fueron sintetizados mediante DI para conseguir la misma carga de Mo que en el catalizador de referencia y un 0,5 % m/m de Ce mediante 3 estrategias diferentes: post-impregnación, impregnación sucesiva y co-impregnación.

Cuando se introduce la sal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ mediante post-impregnación y se trata térmicamente mediante el proceso NTP, el carburo se oxida dando lugar a cristales de gran tamaño (29,2 nm, PDF 01-0706) correspondiente a especies de Mo oxidado. Esto se puede observar en el patrón de difracción obtenido mediante XRD (Figura 3-4): el material no muestra las señales de Mo_2C cristalinas observadas en el catalizador de referencia, sino que únicamente presenta señales de MoO_3 y C grafítico.

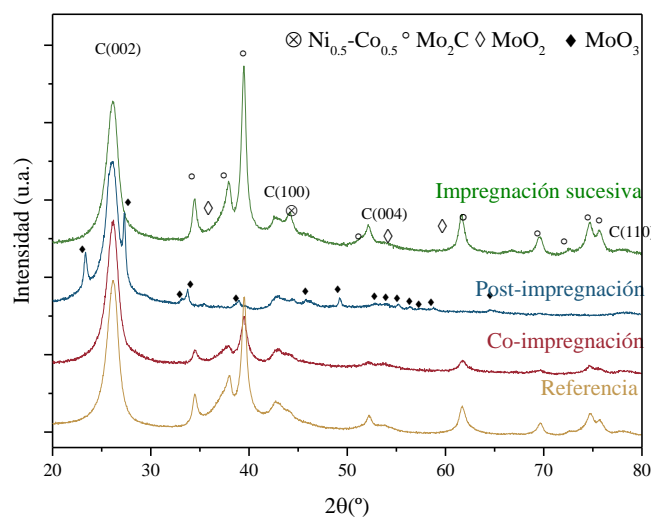


Figura 3-4. Patrones de difracción XRD de los catalizadores dopados con un 0.5 % m/m de Ce.

La destrucción parcial del Mo_2C también se ve reflejada en el análisis superficial del catalizador por XPS (Figura 3-5 y Tabla 3-2): cuando el catalizador de referencia se modifica con Ce por este método, el Mo^{2+} atribuido a la señal de Mo_2C disminuye drásticamente al igual que ocurre con los oxicarburos ($\text{Mo}^{\delta+}$). Se evaluó el orbital 3d del Ce; esta región presenta dos señales relativas a los electrones $d_{5/2}$ y $d_{3/2}$ ajustadas en 6 picos, cuya separación es de 18,6 eV. Cabe destacar que el CeO_2 se diferencia de otros estados de oxidación del Ce por un pico característico situado en 917 eV. Por tanto, aunque estas muestras presentan una baja intensidad debido a su baja concentración en la superficie (0,13 % at.), exhiben un pico situado en 917 eV asociado al estado de oxidación de Ce (IV), y por tanto se puede asegurar que se encuentran en forma de CeO_2 .

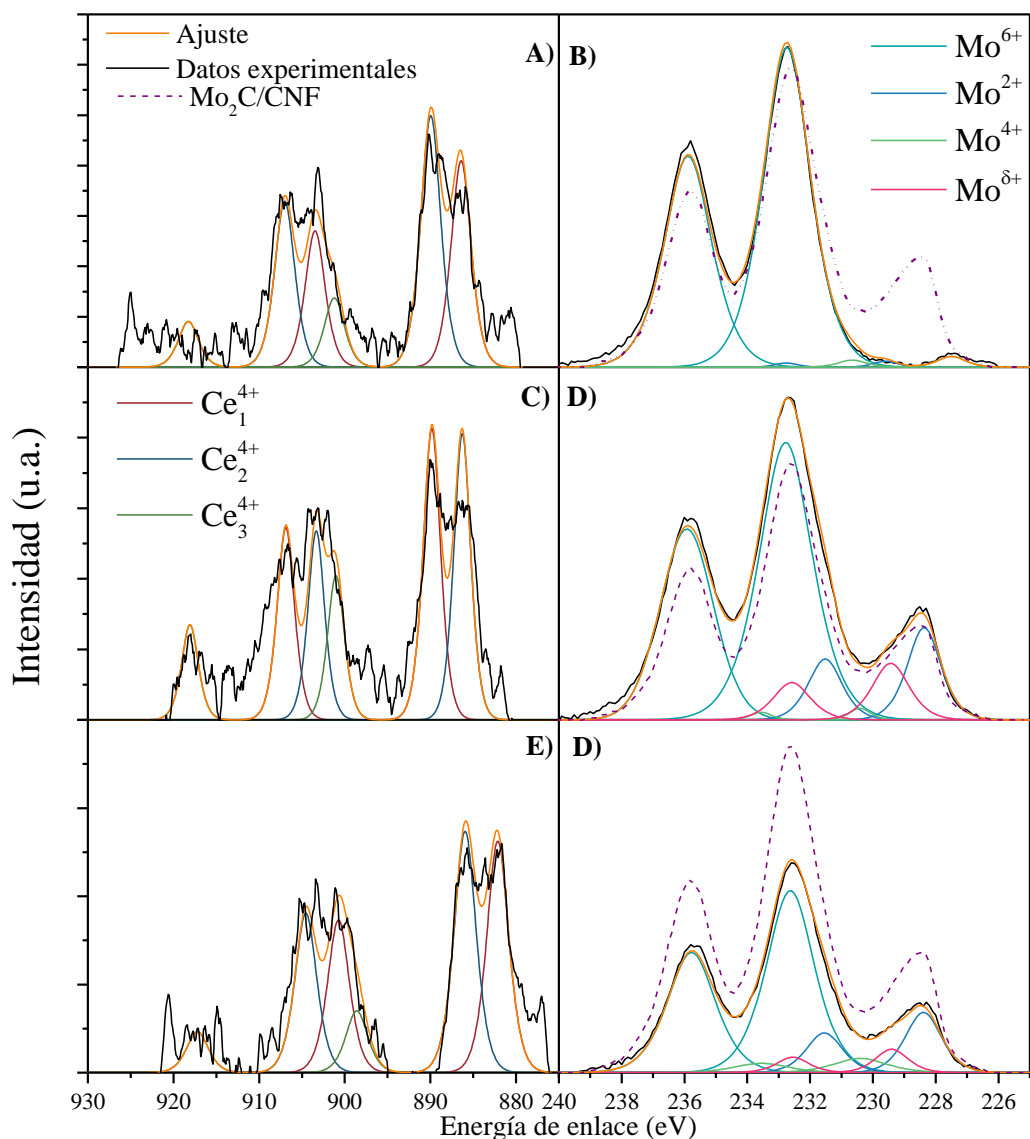


Figura 3-5. Resultados XPS de la región Ce3d (izda) y Mo 3d (dcha) para los catalizadores Mo₂C-CeO₂/CNF preparados mediante post-impregnación, impregnación sucesiva y co-impregnación.

La composición total de este catalizador muestra unos valores muy próximos a los nominales, con un 10,6 % m/m de Mo y un 0,59 % de Ce medidos por ICP. Por tanto, todos los resultados parecen indicar que la adición del precursor de Ce al Mo₂C/CNF mediante este método, seguido del tratamiento térmico modifica la red cristalina y el estado de oxidación del Mo₂C ya formado por CHR. La destrucción parcial de la fase activa podría ser debida a la migración de los átomos a vacantes libres en el catalizador cuando se le aplica un tratamiento térmico posterior (Glyzdova 2019) o las propiedades redox del CeO₂ (Martínez-Arias 2006), lo que en ambos casos podría resultar en la oxidación de la fase carburo en las condiciones de síntesis.

Sin embargo, la introducción de la sal Ce(NO₃)₃·6H₂O previa a la carborreducción no destruye la fase activa de una manera tan dramática como el método anterior. El catalizador preparado mediante impregnación sucesiva de sales muestra señales cristalinas propias del soporte (C y Ni-

Co) y del Mo₂C. Cuando se compara este catalizador con el Mo₂C/CNF se observa una reducción del dominio cristalino tanto para el Mo₂C (6,85 nm) como para el MoO₂ (1,24 nm).

La caracterización superficial revela una pequeña cantidad de Ce (0,13 % mol) con un estado de oxidación propia del Ce⁴⁺. En el caso del Mo, este metal presenta los mismos estados de oxidación que el catalizador de referencia, sin embargo, se observa que la cantidad de Mo²⁺ (23,6 % mol) es más significativa a costa de una reducción de sus formas más oxidadas (Mo⁶⁺ y Mo⁴⁺). La concentración metálica total medida por ICP muestra un 12 % m/m de Mo, valor similar al obtenido con el catalizador de referencia, mientras que el contenido en Ce está próximo al valor nominal.

Tabla 3-2. Propiedades químicas de los catalizadores sintetizados mediante el método de post-impregnación.

	XRD (nm)		XPS (% at.)							ICP (%)		
	Mo ₂ C	C	O	Mo	Ce	Mo*/C ^a	Mo ²⁺	Mo ^{δ+}	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo	Ce
Referencia	10,9	92,7	5,13	2,47	-	0,007	17,70	10,4	2,40	69,5	12,9	-
Post-impregnación	< 2	90,5	5,82	1,85	0,13	0,001	1,94	0,05	0,89	97,05	10,6	0,59
Impregnación sucesiva	6,85	88,55	6,48	3,17	0,13	0,012	23,60	9,6	4,7	62,1	12	0,66
Co-impregnación	8,7	89,53	5,71	2,24	0,02	0,006	17,50	6,1	6,1	70,3	13,3	0,54

^aMo*/C calculado como Mo·(Mo²⁺+Mo^{δ+})/C obtenido mediante XPS

Por último, la impregnación del Ce junto con el Mo, también modifica las propiedades físico-químicas del catalizador de referencia, aunque en menor proporción que los métodos anteriores. Si se observa su composición cristalina, este catalizador sólo muestra señales de C, Ni-Co y Mo₂C. La síntesis de este material mediante co-impregnación reduce el tamaño de dominio cristalino del Mo₂C desde 10,9 nm (Mo₂C/CNF) hasta 8,7 nm y no se observa la formación de MoO₂ cristalino. Tanto la química superficial como la composición metálica total apenas se ven modificadas al impregnar el catalizador mediante este método. Los resultados XPS revelan pequeñas cantidades de Ce⁴⁺ (CeO₂) en la superficie (0,02 % at.) que están desplazadas 3 eV con respecto los otros dos catalizadores. La pequeña intensidad de la señal y la complejidad de la señal XPS del Mo imposibilitan la determinación de si este desplazamiento viene producido por una interacción entre ambos metales. Sin embargo, la pequeña cantidad de Ce en la superficie y la cantidad de Ce total (0,54 % m/m) parecen indicar que se ha producido una segregación de fases, de tal manera que el Ce se encuentra recubierto por el Mo, minimizando así su señal en el XPS. Esto puede deberse por el hecho de preparar previamente una disolución formada por ambos precursores de Mo y Ce (Darujati 2006).

Por otro lado, el Mo presenta los cuatro estados de oxidación observados en el catalizador de referencia sin modificar significativamente las contribuciones de los estados oxidados del Mo siendo el Mo²⁺ un 17,5 % mol y el Mo⁶⁺ un 70,3 % mol.

Además, en la Tabla 3-2 se muestra la ratio de especies de Mo activas en la HDO determinadas por XPS (Mo²⁺ y Mo⁵⁺, correspondientes a las fases carburo y oxycarburo, respectivamente), normalizadas por el contenido total Mo superficial. A pesar de las diferencias en el tamaño cristalino del Mo₂C determinadas por XRD, el único método que consigue incrementar la ratio Mo*/C respecto al catalizador de referencia es el catalizador preparado mediante impregnación sucesiva. Por tanto, si se comparan los tres métodos éste es el único método que presenta una mejora la dispersión de la fase activa.

3.2.2.2 HDO de ácido esteárico con catalizadores Mo₂C/CNF dopados con Ce

Los cuatro catalizadores sintetizados se evaluaron en la HDO de ácido esteárico manteniendo las mismas condiciones de reacción para todos los experimentos: 300 °C, 40 bar de H₂ a temperatura ambiente, 3 h de reacción, 1,6 g de SA, 0,2 mg de catalizador y 40 ml de n-decano. Después de la dilución con tolueno del líquido resultante, se tomó una alícuota que se derivatizó con BSTFA a 60 °C durante 1 h siguiendo el procedimiento por el cual el SA se transforma en trinmetilsililéster mediante el mecanismo de reacción descrito por *Yang et al.* (Yang 2009). Por último, el catalizador se separó mediante un filtro de jeringa de 0,22 µm y el líquido se inyectó al GC-FID.

Tras la reacción se identificaron alcoholes (1-hexadecanol, 1-heptadecanol y 1-octadecanol; denotados como C_n-OH siendo n la cantidad de carbonos), alcanos (n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano y n-octadecano; denotados como n-C_n) y esterés (estearil estearato). En la Figura 3-6 se observa como el SA puede desoxigenarse en presencia de H₂ siguiendo dos rutas la HDO o la descarboxilación (DCO). Mientras que el primer proceso conduce a derivados del C₁₈, la ruta del DCO resulta en un acortamiento de la cadena del ácido graso (Gosselink 2013). Aunque existen muchos parámetros que pueden influir en la relación C_{n-1}/C_n, tanto la presión de hidrógeno como la acidez de centros activos del soporte parecen ser los más determinantes a la hora de favorecer una ruta u otra. *Beremblyum et al.* observó que al emplear soportes menos ácidos como el ZrO₂, se disminuía el rendimiento a n-C₁₇ comparado con los altos rendimientos que mostraban soportes como el Al₂O₃ (Beremblyum 2010; Beremblyum 2011). También se ha observado una tendencia a la menor formación de productos de descarboxilación (DCO) frente a productos HDO cuando se emplean presiones más altas (Sotelo-Boyás, Liu, and Minowa 2011).

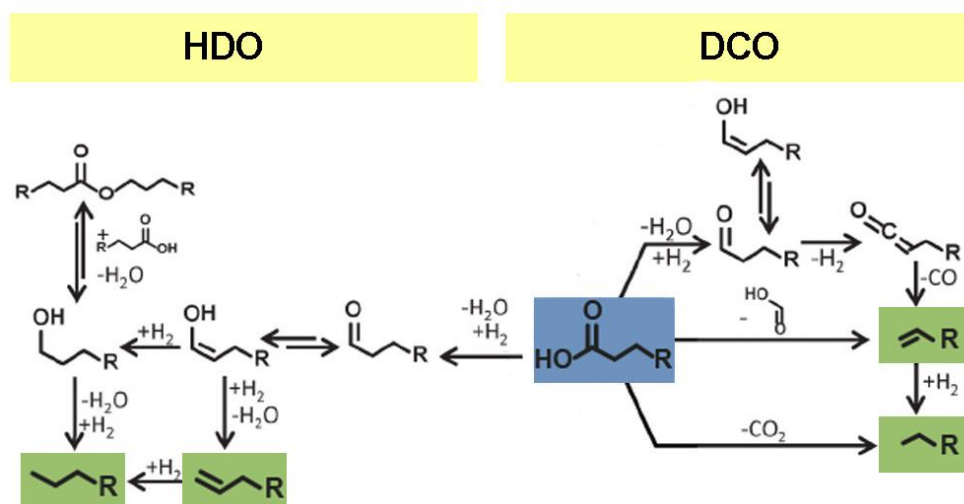


Figura 3-6. Mecanismo de la reacción HDO catalizada de ácido esteárico, imagen de (Gosselink 2013) . Los resultados de la actividad catalítica se van a agrupar según la naturaleza del producto (alcoholes, alcanos y esteres), tal como se muestra en la Figura 3-7. El catalizador de referencia muestra un 17 % de conversión con un rendimiento bajo a alcanos (4,5 %), y tanto los alcoholes como el estearil estearato presentan una concentración final muy similar del 44,3 % y 51,2% respectivamente.

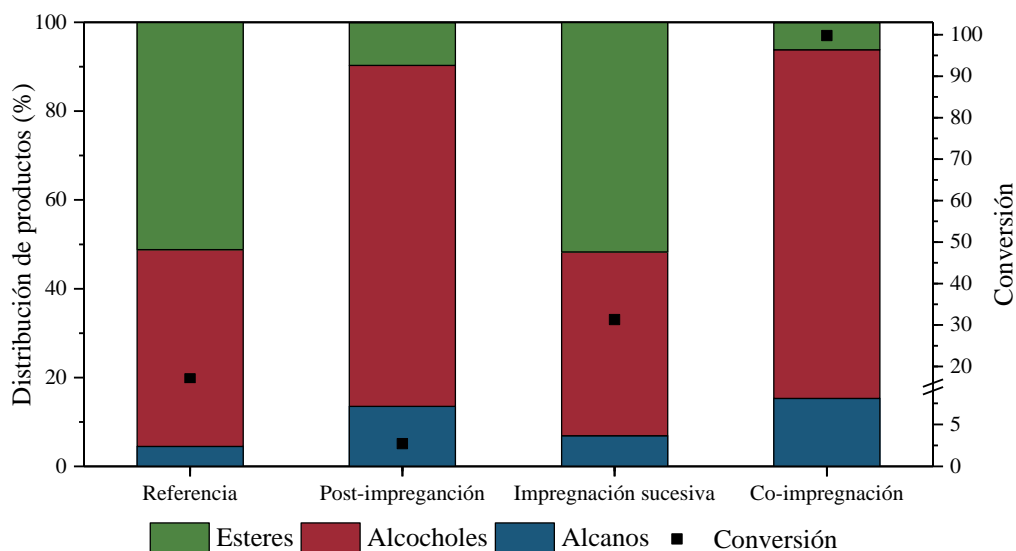


Figura 3-7. Resultados tras la reacción HDO de SA de los catalizadores Mo₂C/CNF dopados con Ce mediante distintas estrategias

La adición de Ce mediante post-impregnación aumenta el rendimiento a alcanos (13,5 %) y disminuye el rendimiento a estearil estearato (9,6 %) mientras que aumenta el rendimiento a alcoholes (76,8 %); no obstante, este catalizador presenta una conversión de SA muy baja (2,7 %),

menor incluso que el catalizador de referencia. Esto se debe principalmente a la menor concentración de Mo_2C observada en la caracterización de este material, ya que cuando se incorpora el Ce después de haber carborreducido el AHM, este oxida los cristales de Mo_2C formados y los destruye parcialmente dando lugar a MoO_3 .

Por otro lado, el catalizador modificado con Ce mediante la impregnación sucesiva antes de la carborreducción mejora la actividad catalítica del $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ hasta conseguir una conversión del 31,3 %. El rendimiento a alcanos, alcoholes y estearil estearato presenta valores similares a los obtenidos con el catalizador de referencia (6,9 %, 41,1 % y 52,0 % respectivamente). Si comparamos este catalizador con el de referencia, ambos muestran un contenido similar de Mo determinado por ICP, sin embargo, este catalizador muestra menores tamaños cristalinos y una mejor dispersión de las especies activas del Mo lo que probablemente sea la causa de la mejora en la actividad catalítica.

Por último, el catalizador preparado mediante co-impregnación mejora tanto la conversión como la distribución a productos desoxigenados. Tras 3 h reacción, el catalizador exhibe una conversión de SA casi completa (99,8 %) con un rendimiento del 78,6 % a alcoholes y del 15,3 % a alcanos, lo que disminuye la producción de estearil estearato a un 6,1 %. Si se comparan los resultados obtenidos mediante ICP, XRD y XPS del catalizador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ y el modificado con Ce mediante este método, ambos presentan valores similares de Mo y dispersión. Sin embargo, la actividad catalítica del segundo es mucho más elevada que la del primero. Una posible explicación a la mayor actividad obtenida con el catalizador que incorpora Ce es que este modifique el entorno químico de las especies activas de Mo, incrementando la actividad catalítica de estos sitios activos. Además, es interesante comparar los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y co-impregnación: este último presenta una menor cantidad de Ce en la superficie, lo que indica una segregación de fases por la que las especies de Ce estarían recubiertas por los centros activos de Mo. Esta estructura, si bien no ha podido ser dilucidada mediante ninguna de las técnicas de caracterización utilizadas, parece optimizar las sinergias entre las especies de Mo y Ce, resultando en especies de Mo_2C muy activas en la HDO de ácidos grasos.

Por último, se comparó la selectividad a $n\text{-C}_{18}$ de estos catalizadores en función de las rutas HDO y DCO. El $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ empleado como referencia obtiene un valor del 4,6 % mientras que la incorporación de Ce mediante el método de post-impregnación no afecta a este valor (4,4 %). Los catalizadores preparados mediante impregnación sucesiva y co-impregnación dan lugar a mayores valores de selectividad a $n\text{-C}_{18}$ (7,3 y 18 %, respectivamente). Por tanto, comparando los métodos de síntesis del catalizador, los mejores resultados se obtienen con el método de co-impregnación de ambas sales antes de la CHR. Esto aumenta la actividad catalítica del $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ en la HDO de SA y da a lugar a altas conversiones y buenos rendimientos a los productos deseados. Por este motivo, se seleccionó este método para evaluar la influencia de la carga de Ce.

3.2.2.3 Influencia de la carga de Ce en los catalizadores preparados mediante el método de co-impregnación

En este apartado se va a estudiar la influencia de la carga de Ce en los catalizadores preparados mediante el método de co-impregnación. Cabe destacar que, durante la preparación de la disolución precursora, el líquido transparente inicial adquirió un color amarillo intenso independientemente del orden de adición de las sales precursoras. Cuando la cantidad de Ce superaba el 1,5 % aparecía un precipitado insoluble en muchos disolventes convencionales (etanol, acetona, DMF y agua) e incluso con la ayuda de surfactantes de distinto carácter (aniónico, catiónico y neutro) no se obtuvo una disolución total del sólido.

El precipitado fue analizado mediante XRD (Figura 3-8) e ICP. El sólido recuperado por filtración se compone de un 11,1 % en masa de Ce y un 43,2 % en masa de Mo. Se identificaron señales cristalinas de AHM, Mo_9O_{26} , $\text{Ce}(\text{NH}_4)\text{Mo}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_6(\text{MoO}_4)_8(\text{Mo}_2\text{O}_7)$ y $\text{Ce}_2\text{O}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La precipitación de esta sal compuesta se atribuyó a la posible reacción redox entre el Mo (VI) y el Ce (III), los cuales formarían distintas sales en presencia de amonio, nitrato o compuestos oxidados.

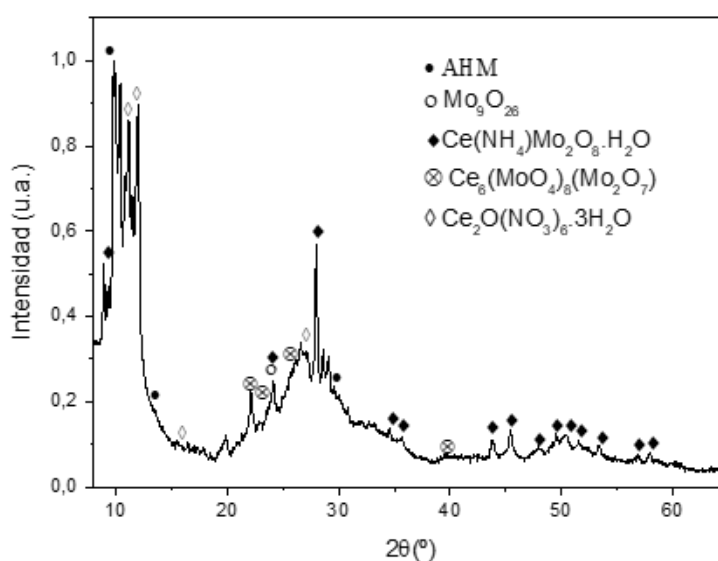


Figura 3-8. Patrón de difracción XRD del sólido obtenido en la disolución preparada de AHM y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Debido a la insolubilidad de esta sal en los disolventes más comunes, incluso recurriendo a la ayuda de surfactantes, y la imposibilidad de usar medios ácidos que puedan dañar la estructura del soporte, únicamente se prepararon cargas de 0,15, 0,5 y 1,5% m/m de Ce.

Los difractogramas XRD de estos catalizadores presentan únicamente señales cristalinas de C, Ni-Co y Mo_2C (Figura 3-9). No se observan señales de óxidos de Mo ni de Ce. El tamaño de cristal del Mo_2C no sigue ninguna tendencia con la carga de Ce introducida, siendo 11,2, 8,7 y 11,1 nm los tamaños observados para los catalizadores con un contenido en Ce de 0,15, 0,5 y 1,5 %

m/m, respectivamente. Sin embargo, se aprecia un aumento en la señal cristalina del Mo_2C al aumentar la cantidad de Ce como una posible concentración de la cantidad de Mo tras la CHR. Si se observan las cantidades de Mo por ICP se ve una tendencia creciente en el contenido de Mo a mayores cantidades de Ce, siendo el catalizador de 1,5 % m/m de Ce el que presenta un mayor contenido en Mo (14,4 % m/m). Esto es debido a una mayor gasificación del soporte al incrementarse la cantidad de Ce, tal y como sugiere el aumento de %Mo observado por ICP que se muestra en la Tabla 3-3.

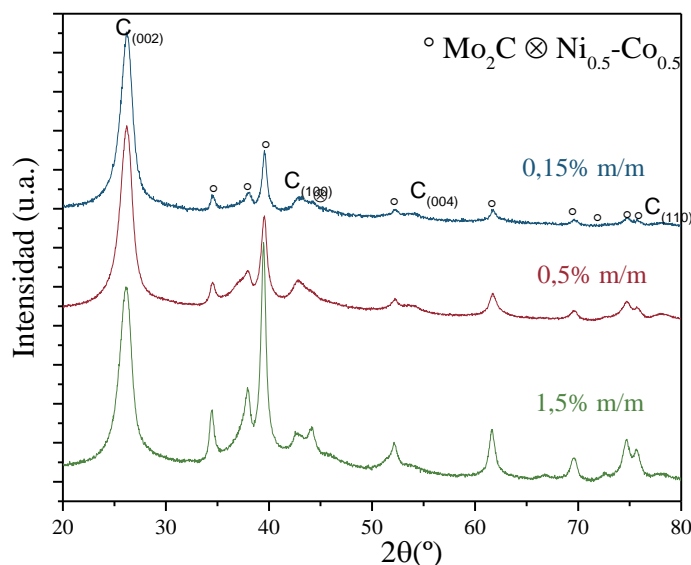


Figura 3-9. Espectros XRD de los catalizadores preparados mediante el método de co-impregnación con diferentes cargas de Ce.

Los resultados de la composición superficial y total medidas por XPS e ICP se muestran en la Tabla 3-3. La adición de Ce en el catalizador presenta valores bajos (0,031- 0,025 % at.) con un estado de oxidación de Ce^{4+} y a su vez un aumento en la cantidad de Mo en la superficie del catalizador. El estado de oxidación del Mo no se ve significativamente alterado al introducir cargas de Ce mayores, observándose en los catalizadores de 0,15 y 1,5 % concentraciones similares de Mo^{2+} (ca. 25 %); no obstante, destaca el catalizador 1,5 % debido a su contenido superficial de Mo casi el doble con respecto a los catalizadores preparados con 0,15 o 0,5 %.

La cantidad metálica total de estos catalizadores analizada por ICP indica que un incremento en la cantidad de Ce impregnada resulta en mayores contenidos de Mo en el catalizador preparado, debido, muy probablemente a una mayor gasificación del soporte. No obstante, la gasificación que han sufrido estos materiales en la CHR no modifica sustancialmente la carga esperada, siendo el catalizador preparado al 1.5 % m/m el que más desviación presenta (20 % más de Ce frente al 8 y 6% de los catalizadores de 0,15 y 0,5). Como se ha visto anteriormente, este método parece preservar las propiedades del $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ sin alterar sus características. Por último, se ha estudiado el ratio Mo^*/C para las distintas cargas de Ce, como se observa en la Tabla 3-3 para

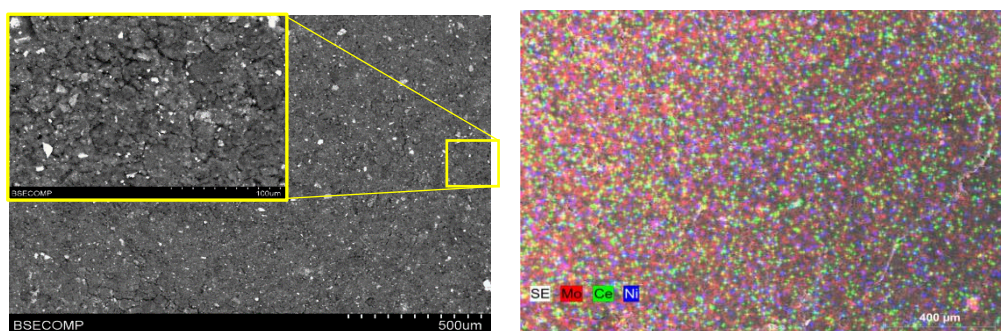
pequeñas concentraciones de Ce no se observa una mejora en la dispersión de la fase activa, sin embargo cuando se introduce un 1,5% m/m la ratio casi se triplica dando a entender que cuando se incorporan grandes cantidades de Ce, este ayuda a la dispersión del Mo sobre la superficie de la CNF.

Tabla 3-3. Propiedades químicas de los catalizadores sintetizados mediante el método co-impregnación.

Ce (%)	XRD (nm)		XPS (% at.)						ICP (%)			
	Mo ₂ C	C	O	Mo	Ce	Mo*/C ^a	Mo ²⁺	Mo ^{d+}	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo	Ce
Referencia	10,9	92,7	5,1	2,5	-	0,008	17,7	10,4	2,40	69,5	12,9	-
0,15	11,2	91,7	6,1	2,2	0,031	0,007	24,5	4,7	3,8	67	12,4	0,16
0,5	8,7	89,5	5,7	2,2	0,025	0,006	17,5	6,1	6,1	70,3	13,3	0,54
1,5	11,13	83,8	8,4	4,3	0,03	0,023	25,1	19,6	3,6	51,7	14,7	1,8

^aMo*/C calculado como Mo·(Mo²⁺+Mo^{d+})/C obtenido mediante XPS

Para determinar la morfología y distribución metálica sobre el soporte se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) del catalizador con la carga más alta de Ce y Mo (1.5 % m/m de Ce). A su vez se determinó la distribución de los metales en la muestra mediante transmisión de campo oscuro, donde las zonas más brillantes pertenecen a elementos más de mayor masa molecular (Ce y Mo) y las zonas más oscuras a los elementos de menor masa molecular, en este caso el C de la CNF. Este catalizador presenta una distribución en su superficie relativamente homogénea (Figura 3-10 a) cuya composición se basa en C (93,15 at. %), O (5,16 at. %), Al (0,24 at. %), Co (0,10 at. %), Ni (0,11 at. %), Mo (1,20 at. %) y Ce (0,04 at. %). Las zonas más claras, pertenecientes a los elementos de mayor masa molecular (Mo y Ce) están distribuidas de manera uniforme sobre la superficie con tamaños de partículas en el rango de 0.5-500 μm. Adicionalmente, se realizó un mapeo en el que se diferencian los elementos por colores (Figura 3-10 b). Al analizar una región muy amplia se puede confirmar la buena distribución, de manera casi homogénea, de estos metales en la superficie de las CNF.



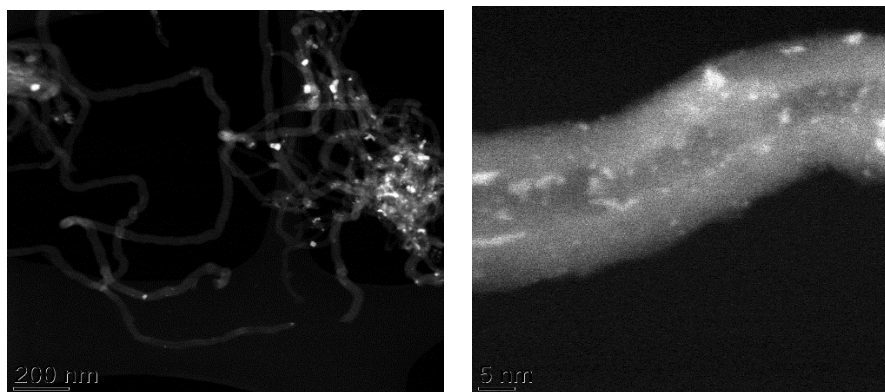


Figura 3-10. Catalizador sintetizado mediante el método de co-impregnación con una carga de 1,5% m/m de Ce: a) Imagen SEM-EDX y b) Mapeo de la superficie c y d) STEM.

Este catalizador en concreto también se observó en mayor profundidad mediante STEM (Figura 3-10 c y d). Las nanofibras presentan un recubrimiento de casi todas las fibras de partículas inferiores a los 3 nm. Estas partículas no se agregan para dar grandes concentraciones de metal, sino que recubren quasi homogéneamente la superficie de las CNF.

3.2.2.4 HDO de ácido esteárico utilizando catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ dopados con distintas cargas de Ce preparados mediante co-impregnación

Los distintos catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción HDO catalítica de SA a 300 °C, 40 bar de H_2 (a temperatura ambiente) y 3 h de reacción. La distribución de productos y la conversión se resumen gráficamente en la Figura 3-11.

En lo que respecta a la conversión se observa una tendencia creciente con la carga del promotor, alcanzándose conversiones casi completas para los catalizadores con un contenido en Ce del 0,5 y 1,5% m/m (99,8 y 99,9 %, respectivamente). La adición de 0,15% de Ce apenas modifica el comportamiento el catalizador de referencia. Estos catalizadores (sin modificar y con un 0,15 % Ce) muestran una cantidad relativa del éster alta, lo que indica que el equilibrio de la reacción entre el $\text{C}_{18}\text{-OH}$ y estearil estearato está desplazado hacia este último (Figura 3-6). A mayores cargas de Ce, se observa una disminución de la cantidad de estearil estearato y una mayor producción de alcoholes y alcanos, mayoritariamente $\text{C}_{18}\text{-OH}$ y $n\text{-C}_{18}$. Esto indica que la modificación del catalizador de referencia con cantidades superiores al 0,5% de Ce favorece la formación de los productos deseados de la ruta HDO.

Si se comparan los catalizadores preparados con un 0,5% m/m de Ce y un 1,5 % m/m de Ce se observa que no existen grandes cambios en la actividad catalítica (> 99 %) con una pequeña cantidad de ésteres. Sin embargo, cargas más altas de Ce resultan en una mayor transformación de alcoholes a alcanos (un 66% de incremento), lo que favorece la cantidad de compuestos desoxigenados en el producto final. De acuerdo con los resultados de la caracterización de los catalizadores, las elevadas conversiones y rendimientos del catalizador obtenido por este método

de síntesis se deben principalmente a que la adición de Ce modifica el entorno químico de las especies activas de Mo. No obstante, no se puede obviar que la incorporación de un 1,5 % m/m de Ce aparte de modificar la naturaleza del centro activo, también favorece la dispersión del Mo en la superficie, por lo que el dopaje con un 1,5 % m/m de Ce resulta en aumento de actividad catalítica debido a la modificación y distribución de los centros activos.

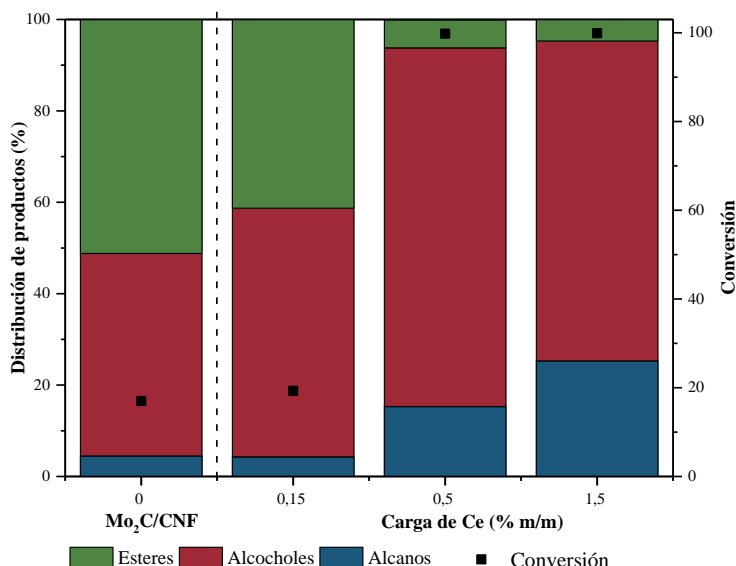


Figura 3-11. Resultados de la actividad catalítica de los materiales Mo₂C/CNF modificado con Ce mediante co-impregnación en la HDO de SA a 300 °C, 30 bar y 3 h: distribución de productos.

Con el objetivo de profundizar más en la reacción de HDO y poder comparar la distribución de productos en valores relativamente cercanos de conversión, se decidió evaluar tanto el Mo₂C/CNF como el modificado con 1,5 % de Ce a distintos tiempos de reacción. Para el catalizador de referencia, se realizó un experimento a tiempos más largos (360 min) y, en el caso del catalizador modificado, se utilizó un tiempo más corto (90 min) (Tabla 3-4).

Tabla 3-4. Resultados de la actividad catalítica del Mo₂C/CNF y su modificación con Ce mediante co-impregnación.

	Tiempo (min)	Conversión (%)	Rendimiento (%)						
			n-C ₁₇	n-C ₁₈	C ₁₇ -OH	C ₁₈ -OH	Ester	S _{n-C₁₈}	C ₁₇ /C ₁₈
Mo ₂ C/CNF	180	17	0,7	3,8	5,8	38,2	51,2	0,04	0,15
	360	89,6	1	5,1	1,2	75	17	0,06	0,03
Mo ₂ C/CNF dopado con 1,5 % m/m de Ce	90	11,7	7,8	1,7	40,9	34	15,3	0,01	1,36
	180	99,9	6,7	18,5	0,8	69	4,7	0,24	0,09

Si se compara el catalizador de referencia a 180 min y el modificado con 1,5% de Ce a 90 min, ambos obtienen valores de conversión relativamente bajos, mientras que para el catalizador de

referencia a 360 min y el modificado a 180 min ambos obtienen valores de conversión considerablemente altos.

A bajas conversiones, el catalizador de referencia muestra un mayor rendimiento a estearil estearato que a octadecano. Según la ruta HDO mostrada en la Figura 3-6, la adición de Ce favorece la transformación del $C_{18}\text{-OH}$ a $n\text{-C}_{18}$, y desfavorece la formación del éster. Sin embargo, la adición de Ce también parece influir en la ruta que sigue la reacción ya que, si se compara la cantidad relativa de alcanos y alcoholes con 17 o 18 átomos de carbono (ratio C_{17}/C_{18}), a conversiones bajas, el catalizador modificado presenta un valor de esta ratio 10 veces superior al catalizador de referencia. Como se ha explicado anteriormente, tanto la DCO como la HDO son dos rutas que dependen principalmente del catalizador y de la presión de hidrógeno; como la presión de hidrógeno es la misma en todos los experimentos, las diferencias vendrían dadas por la naturaleza del material. En ambos casos, el soporte empleado es la CNF y aunque, la adición del Ce puede modificar la acidez del soporte, la caracterización parece indicar que es más plausible que modifique la naturaleza del centro activo y por ello favorezca más la ruta DCO en los primeros minutos de la reacción, tal como observó *Boda et al.* (Boda 2010).

A altas conversiones, parece evidente que el equilibrio alcohol-éster se ve desplazado hacia el alcohol y por ello se obtienen menores cantidades de estearil estearato independientemente del catalizador usado. A su vez, se vuelve a observar como en el caso de modificar el catalizador de referencia con Ce, se favorece la formación del $n\text{-C}_{18}$ (18,5 %) a expensas de una menor cantidad de estearil estearato (4,7 %). Además, este catalizador presenta un rendimiento a $n\text{-C}_{18}$ mayor que el obtenido con el del catalizador de referencia, lo que se traduce en una mayor selectividad a $n\text{-C}_{18}$. Esto puede ser debido a la mayor actividad catalítica de los centros activos dopados con Ce. Si se observan los resultados globales y se comparan las dos rutas HDO y DCO, aunque los catalizadores dopados presenten una mayor formación de productos DCO que el catalizador sin Ce, la ruta preferente de ambos catalizadores, dopados con Ce o sin dopar, es la HDO ya que se obtiene más cantidad de productos HDO ($n\text{-C}_{18}$, C_{18} y estearil estearato) que de productos DCO ($n\text{-C}_{17}$ y $C_{17}\text{-OH}$) en todos los ensayos.

3.3 Descarbonilación de ácidos grasos

En este apartado se describe la metodología experimental y resultados obtenidos con los catalizadores basados en Pd inmovilizados sobre CNF para la descarbonilación de SA.

3.3.1 Metodología experimental

A continuación, se describe los procedimientos empleados en la síntesis y caracterización de los catalizadores, así como la obtención y caracterización del líquido resultante tras la descarbonilación de SA.

3.3.1.1 Funcionalización, inmovilización y síntesis del complejo de $\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2$.

Las CNF, obtenidas por descomposición catalítica de metano, se sometieron a un tratamiento en medio ácido $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1 vol.) con el objetivo de crear grupos carboxilo en su superficie. Para ello se empleó un matraz de fondo redondo en el que se introdujeron las CNF y la mezcla de ácidos (25 ml/g). Acto seguido, se calentó hasta la temperatura de 120 °C y una vez alcanzada esta temperatura, se dejó en agitación durante 1 h a reflujo. Pasado este tiempo, el material resultante se filtró, se lavó con H_2O destilada hasta alcanzar un pH neutro y se secó en una estufa a 60 °C durante la noche.

Una vez funcionalizadas las CNF, los grupos carboxilo se sustituyeron por grupos $-\text{COCl}$ mediante un tratamiento anaerobio con SOCl_2/DMF (N,N-dimetil formamida) en una ratio 50:1 % vol. De manera análoga a la funcionalización, se introdujo en un matraz de fondo redondo las CNF funcionalizadas y la mezcla de ácidos (15 ml/g), se calentó hasta una temperatura de 95 °C y en atmósfera de nitrógeno y se mantuvo en agitación durante 24 h. Una vez frío, se filtró y se lavó con DMF hasta que las CNF alcanzaron un pH neutro. Para secar las CNF tratadas con SOCl_2 se utilizó una estufa de vacío a 60 °C, durante 5 h. El material resultante se denominó CNF-COCl.

A este soporte se le inmovilizó un complejo basado en ácido antranílico (AA) y Pd. Para ello, primero se sintetizó el complejo. Se fundió el AA (150 °C) bajo agitación y posteriormente se añadió PdCl_2 (ratio equimolar) y $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (2:1 vol. %) como disolvente necesario para obtener una mezcla de reacción 1 M. La formación del complejo se llevó a cabo a 90 °C, durante 48 h, bajo vigorosa agitación. Por último, el material fue filtrado, lavado y secado a vacío a 60 °C durante 4 horas.

Una vez sintetizado el complejo, se inmovilizó en la CNF-COCl mediante DI utilizando etanol o DMF como disolvente. Se impregnó el complejo para obtener un contenido final de Pd de 1.5 % m/m y se secó empleando una estufa de vacío a 60 °C. Los materiales resultantes fueron designados como AnPd/CNF (EtOH) y AnPd/CNF (DMF) según el disolvente utilizado durante la impregnación.

3.3.1.2 Ensayos de descarbonilación de ácido esteárico

La conversión catalítica del ácido esteárico (SA) se llevó a cabo en un reactor de tubo de vidrio de Schlenk de 25 ml, de acuerdo con el procedimiento descrito por Le Nôtre et. al (Le Nôtre 2010). En un experimento típico, se añadieron al reactor 284,5 mg de SA, 48,8 mg de DPE-fosfina ((oxidi-2,1-fenileno)bis(difenilfosfina)), 10 mg de catalizador AnPd/CNF, 0,139 ml de trietilamina (Et_3N), 0,220 ml de anhídrido acético (Ac_2O), y 4 ml de 1,3-Dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU). Tras el desplazamiento del aire por una corriente de N_2 , el medio de reacción se agitó durante 18 h a 110 °C bajo reflujo, manteniendo la atmósfera inerte.

La Figura 3-12 muestra los compuestos químicos involucrados en la reacción de descarboxilación de ácido esteárico a 1-heptadeceno, en los que se emplea el Ac_2O como reactivo en la activación del ácido esteárico, la fosfina DPE como estabilizante del Pd, y la Et_3N para impedir la isomerización del 1-heptadeceno. Los ensayos catalíticos se realizaron por duplicado en todos los casos.

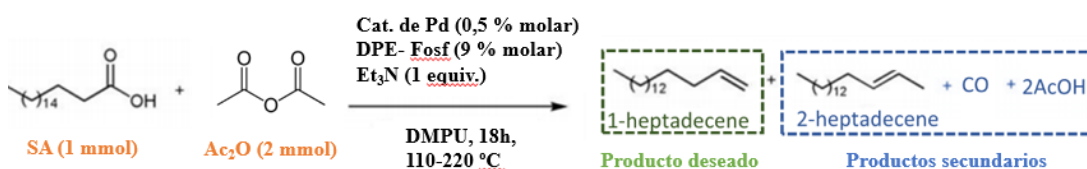


Figura 3-12. Esquema de la transformación de SA a 1-heptadeceno.

La cuantificación e identificación de los productos líquidos se realizó en un cromatógrafo de gases (GC) CLARUS 580 (Perkin Elmer) equipado con un detector FID (330 °C) y una columna Elite-5 de 30 m de longitud y 250 μm de diámetro (Crossbond: 5% de difenil-95% de dimetilpolisiloxano).

Debido a la alta polaridad del SA sin reaccionar, se realizó un procedimiento previo de derivación que evita su retención en la columna. Para ello, el líquido resultante después de la reacción, se calentó a 60 °C durante 1 h bajo una corriente de N_2 lo que evapora el AcOH formado durante la reacción de descarboxilación. A continuación, se siguió el mismo proceso de derivatización empleado en el apartado 3.2.1.2 para evitar la retención del SA en la columna.

La identificación química de los productos se realizó comparando los tiempos de retención con estándares conocidos y se confirmó mediante CG-MS en un Varian GC 3800-Saturn 2200 MS, mientras que el análisis cuantitativo se llevó a cabo utilizando las curvas de calibración de cada compuesto. Debido a la baja solubilidad del ácido esteárico sin reaccionar a temperatura ambiente en el DMPU, a la retención del mismo durante el filtrado y a la única identificación de 1- y 2- heptadeceno como productos de reacción, la conversión SA se calculó como la suma de los rendimientos de ambos productos, tal como se muestra en la ecuación 3-4, donde “a” es

el coeficiente estequiométrico y “n” es la cantidad del compuesto en moles de SA reaccionados (SA_r), iniciales (SA₀), 1-heptadeceno (1-hept) ó 2-heptadeceno (2-hept):

$$\text{Rendimiento (\% molar)} = \frac{n_{SA-r}}{n_{SA0}} = \frac{\sum_a^1 n_{\text{producto}}}{n_{SA0}} = \frac{n_{1\text{-hept}}}{n_{SA0}} + \frac{n_{2\text{-hept}}}{n_{SA0}} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

La selectividad hacia el 1-heptadeceno (Ecuación 3-5) se calcula como la relación molar entre la cantidad obtenida de 1-heptadeceno y la suma de 1-heptadeceno y 2-heptadeceno:

$$\text{Selectividad (\% mol)} = \frac{n_{(1\text{-hept})}}{n_{(1\text{-hept})} + n_{(2\text{-hept})}} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

La actividad catalítica de los catalizadores preparados se calcula por el número TON total que considera la producción de ambos productos, tal y como se muestra en la ecuación 3-6:

$$\text{TON} = \frac{\text{Rendimiento} * n_{SA0}}{n_{Pd}} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Para estos catalizadores, se considera que todo el contenido de paladio (n_{Pd}) interviene en la reacción ya que es accesible debido a su alta dispersión, y por tanto se obtiene del contenido de Pd medido mediante ICP-OES.

El cromatograma (Figura 3-13) presenta las señales de los reactivos empleados DMPU, Et₃N, DPE-fosfina y Ac₂O, los picos de los dos productos principales 1-heptadeceno y 2-heptadeceno se encuentran entre el disolvente y el SA-derivatizado. El cromatograma muestra también una cantidad elevada de pequeños picos, que fueron identificados como productos propios de la derivatización, derivados del trimetilsilil.

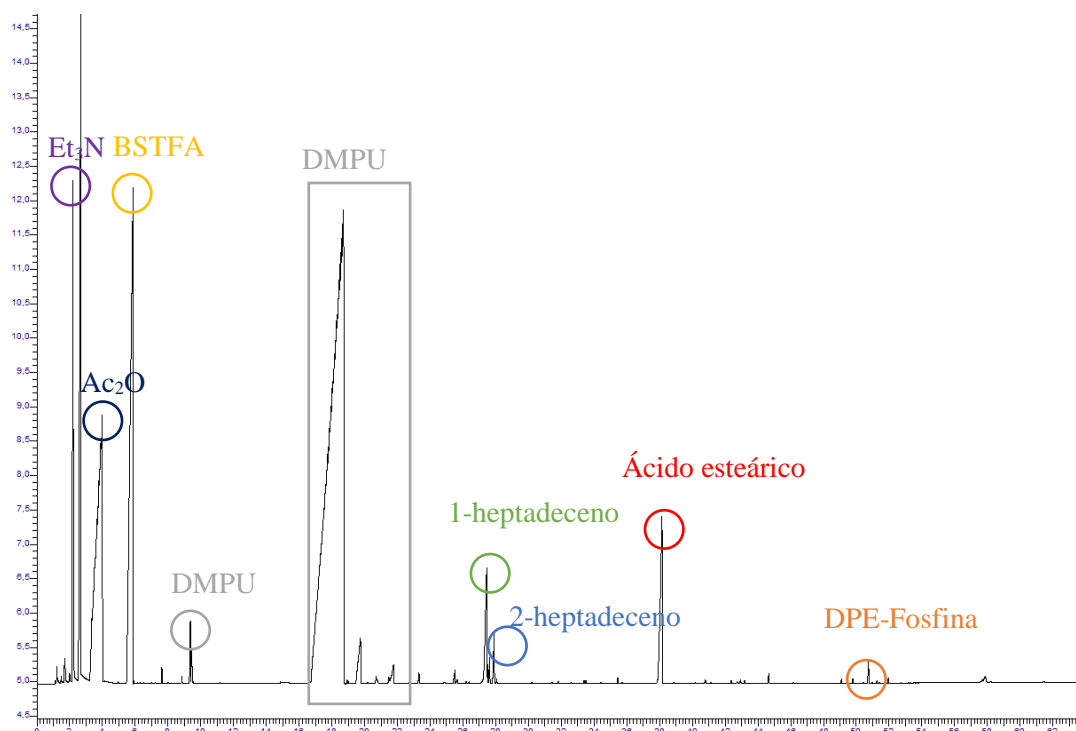


Figura 3-13. Cromatograma tras la descarboxilación de ácido esteárico.

3.3.1.3 Caracterización de materiales

Los catalizadores inmovilizados, se caracterizaron mediante análisis elemental (EA), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR), además de las ya descritas como el ICP-OES, XRS, fisisorción de N_2 a 77 K, STEM ó XPS.

El análisis elemental se realizó para conocer el contenido de C, N, H, O en el catalizador. Para ello se empleó un horno Thermo Flash 1112 con un límite de detección de 0,05 % de peso. La identificación de los enlaces químicos se realizó mediante FTIR y espectroscopia Raman. Los espectros FTIR se realizaron en un espectrómetro VERTEX 70 (Bruker) de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 1,9 cm^{-1} . Los espectros Raman se registraron con un microscopio confocal UV Horiba Jobin-Yvon HR800, con un rayo de excitación láser de 532 nm.

Además, se utilizó la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) para dilucidar la estructura molecular del complejo $[Pd_2(An)_2Cl_2]$ sintetizado. Tanto el complejo como los catalizadores se analizaron empleando el isótopo 1H empleando como disolvente acetona- d_6 ; Para ello se empleó un equipo Bruker Avance de 400 MHz. Para ambos materiales se calcularon los desplazamientos químicos (δ) y las constantes de acoplamiento (J) en ppm y Hz, respectivamente. Estos análisis se realizaron en el ISQCH (CSIC-Universidad de Zaragoza).

La composición química de la superficie se caracterizó mediante XPS, la identificación de la fase cristalina se llevó a cabo por XRD, la porosidad y las áreas superficiales específicas se obtuvieron a partir de la fisisorción de N_2 a 77 K calculando la superficie específica BET, el volumen de los microporos se estimó por el método de la t-plot utilizando la ecuación de espesor de Harkins y Hura y el volumen total de los poros se obtuvo a la máxima presión relativa alcanzada por la rama de adsorción ($P/P_0 > 0,989$).

Para determinar la morfología, el tamaño y la dispersión de las especies de paladio impregnadas sobre los CNF se utilizó STEM. Antes de la obtención de la imagen, las muestras dispersas en las rejillas se expusieron durante 20 minutos a una lluvia de haces de electrones que permite eliminar cualquier contaminación orgánica. En algunos casos, se utilizó una limpieza adicional con plasma durante 1,5 segundos.

3.3.2 Resultados y discusión

El complejo de $Pd_2(An)_2Cl_2$ fue caracterizado mediante XRD, Raman, FTIR, NMR, XPS, EA e ICP-OES. En la Figura 3-14 se muestra la estructura más probable después de comparar todos los resultados de caracterización obtenidos. Como se puede observar, dicha estructura presenta dos núcleos de Pd coordinados por los grupos amino y carboxílico del ligando bidentado de AA. Esta estructura es similar a otros compuestos basados en Pd previamente descritos en la literatura (Santra 2003). La elucidación de la estructura del complejo en base a la caracterización realizada

puede encontrarse descrita en detalle en el **Artículo VII** correspondiente al compendio de esta Tesis Doctoral.

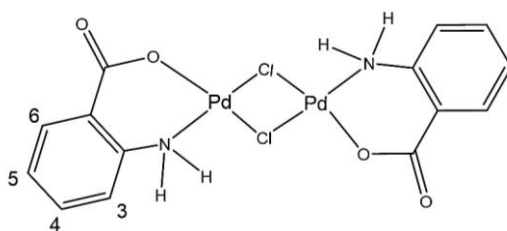


Figura 3-14. Estructura química del complejo ($[Pd_2(An)_2Cl_2]$) siguiendo el orden numérico de espectros 1H NMR.

3.3.2.1 Caracterización de los catalizadores basados en complejos de Pd inmovilizados en CNF.

Tal y como se ha mencionado en la metodología experimental, la inmovilización del complejo sobre las CNF-COCl se llevó a cabo mediante impregnación vía seca empleando dos disolventes (EtOH o DMF). Los resultados de caracterización obtenidos mediante análisis elemental, ICP-OES y XPS se resumen en la Tabla 3-5.

En ambos casos, el disolvente no afecta a la cantidad de Pd inmovilizada en el soporte (1,5 % m/m) ni a su composición elemental. No obstante, sí se observaron algunas diferencias en la composición química superficial medida por XPS. El AnPd/CNF (EtOH) presenta un mayor contenido de Pd en la superficie que el AnPd/CNF (DMF).

En la caracterización del complejo mediante NMR se observó que cuando se disolvía en disolventes como el DMSO- d_6 o la acetona- d_6 , el ligando parecía estar desplazado del centro del metal. Por tanto, no es de extrañar que en el caso de emplear EtOH, el AA del complejo se vea parcialmente más desplazado en la impregnación que cuando se utiliza DMF. Si así fuera, el mayor contenido de Pd en la superficie en el catalizador AnPd/CNF (EtOH) serían partículas de Pd descoordinadas sobre el soporte CNF-COCl por acción del disolvente.

Tabla 3-5. Propiedades químicas de los materiales AnPd/CNF.

	Análisis elemental (% m/m)			ICP-OES (% m/m)	XPS (% at.)				
	C	H	N	Pd	C	O	N	Cl	Pd
CNF-COCl	92,6	0,39	0,81	0,00	92,27	6,99	0,36	0,38	0,00
AnPd/CNF (DMF)	92,8	0,52	0,94	1,50	88,55	8,39	1,21	1,43	0,42
AnPd/CNF (EtOH)	93,1	0,35	0,62	1,49	89,81	7,73	0,57	0,55	1,34

La influencia del disolvente también se observó en los estados de oxidación del Pd; en la Figura 3-15 se muestran los espectros XPS de la región Pd 3d de ambos catalizadores. En el caso del catalizador AnPd/CNF (EtOH) se identificaron cuatro estados de oxidación: los dos primeros corresponden a estados del paladio menos oxidados como el Pd⁰ y Pd²⁺ (Pd-Cl) situadas a 334,1 eV y 336,9 eV (Long 2004); los otros dos corresponden a especies de Pd²⁺ enlazadas con N (Pd-N) con distinto entorno electrónico y se sitúan en 338,9 eV y 341 eV (Arroyo-Ramírez 2009). En el caso del catalizador AnPd/CNF (DMF), sólo se detectaron los picos situados a 336,9 eV y 337,8 eV; es decir, para este material solo se observa Pd²⁺ relativo a Pd-Cl y Pd-N.

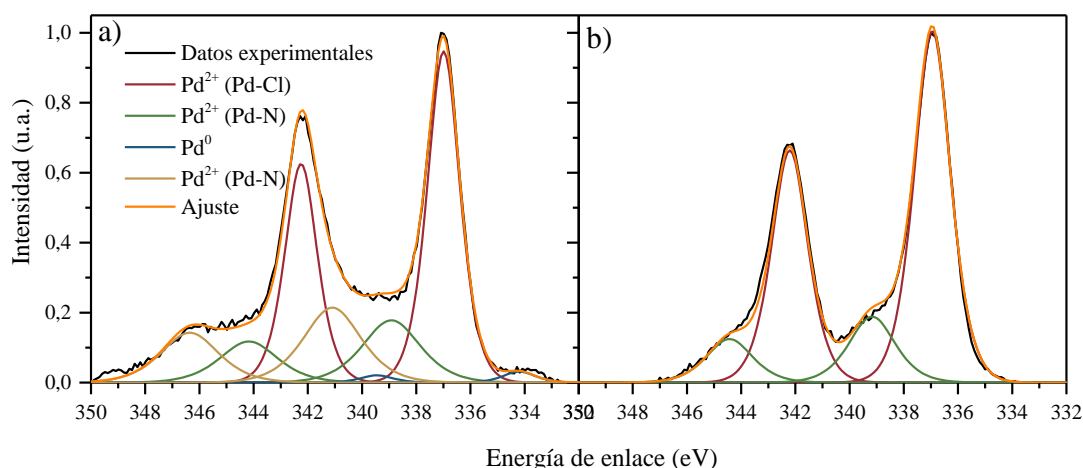


Figura 3-15. Ajuste de la región XPS Pd 3d de los catalizadores AnPd/CNF empleando distintos disolventes a) EtOH y b) DMF.

Los catalizadores se caracterizaron mediante XRD con el objetivo de determinar el Pd cristalino (Figura 3-16). Todos los catalizadores muestran dos picos de baja intensidad situados a 40° y 47° que corresponden a las reflexiones (111) y (200) de la estructura cristalina cúbica centrada en la cara de Pd⁰ (PDF 87-0638) y las reflexiones características del carbono gráfico (002), (100) y (101). El tamaño medio de los cristales de Pd depende del disolvente utilizado: en el caso del catalizador AnPd/CNF (EtOH) se forman cristales de 9,3 nm mientras que el catalizador AnPd/CNF (DMF) exhibe cristales más grandes de 12,1 nm. Estas nanopartículas pueden haberse formado tanto en la impregnación de CNF-COCl como durante la síntesis del complejo [Pd₂(An)₂Cl₂].

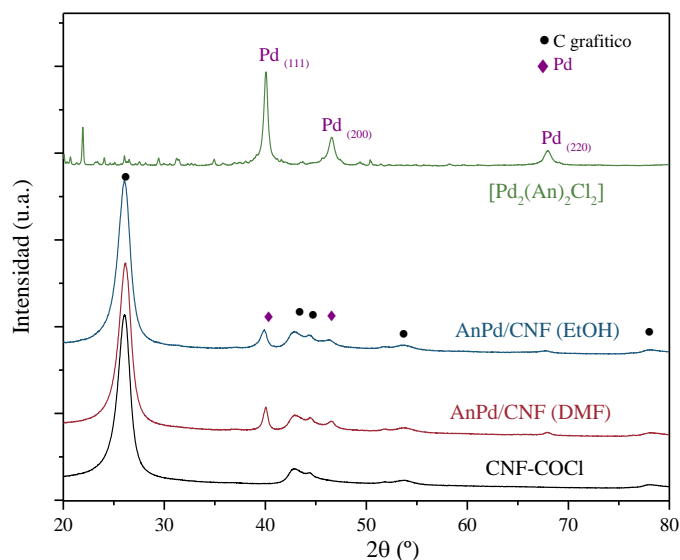


Figura 3-16. Patrones de difracción XRD del soporte CNF-COCl y los catalizadores AnPd/CNF.

Además, se estudió la interacción química del complejo $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ y de los catalizadores a partir de los espectros FTIR y Raman que se muestran en la Figura 3-17. Si se comparan los espectros FTIR (Figura 3-17 a) se observa como tanto el soporte como los catalizadores soportados, muestran dos bandas débiles situadas a 1760 cm^{-1} y 660 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del cloruro de acilo $\nu(-\text{COCl})$ y $\nu(\text{C-Cl})$, respectivamente (Gheorghiu 2014). Esto sugiere una buena incorporación de los grupos $-\text{COCl}$ a la matriz carbonosa del soporte y su estabilidad después de las impregnaciones.

Todos los materiales muestran numerosas señales debido a su complejidad; sin embargo si se comparan los catalizadores soportados, se observa la aparición de una banda nueva a 1190 cm^{-1} , debida a la introducción del grupo C-N (Afshari 2015) que no estaba anteriormente en el soporte, lo que indica una interacción entre el mismo y el ligando de AA.

Por otro lado, los espectros Raman de los materiales presentan menos señales (Figura 3-17 b), tanto los catalizadores como el soporte muestran las bandas características G (1576 cm^{-1}) y D (1345 cm^{-1}) y sus sobretonos D+D', 2D y D+G propias de los materiales carbonosos estructurados. La banda G, normalmente se atribuye a la vibración que surge en el plano de los enlaces sp^2 y la banda D al grado de desorden en la estructura hibridada sp^2 (Dresselhaus 2005). Por ello, la intensidad relativa entre la banda D y G (I_D/I_G) se considera un indicador de la densidad de los defectos en la estructura carbonosa, y por tanto, un cambio en la relación I_D/I_G puede relacionarse con modificaciones estructurales derivadas de la inmovilización del complejo (Wepasnick 2010).

Tras la impregnación, ambos catalizadores sufren un incremento en la intensidad de la banda D, lo que refleja que existe una interacción química entre el complejo y el soporte. Curiosamente, el catalizador AnPd/CNF (DMF) muestra una relación I_D/I_G ligeramente superior a la observada para

el catalizador de AnPd/CNF (EtOH), lo que sugiere que la impregnación llevada a cabo con DMF presenta un mayor grado de funcionalización que cuando se utilizaba el EtOH como disolvente.

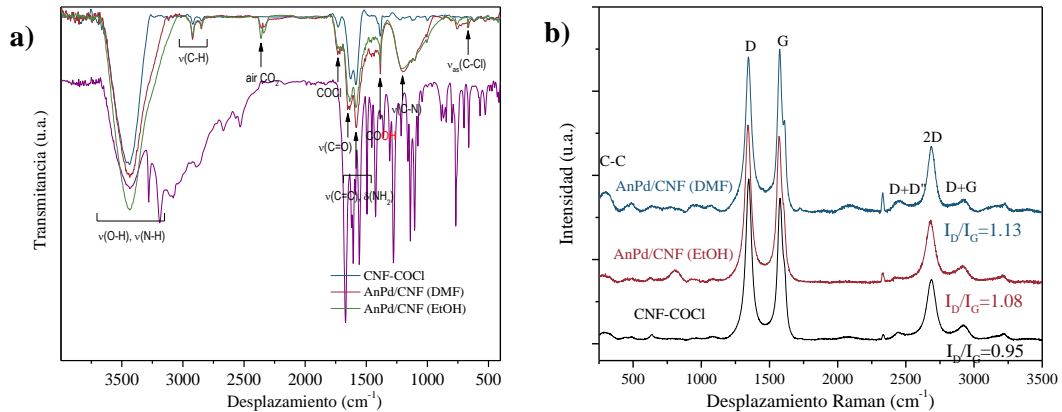


Figura 3-17. Resultados del soporte CNF-COCl y los catalizadores AnPd/CNF analizados mediante: a) FTIR y b) Raman.

Por último, para determinar el tamaño, la morfología y la dispersión de las especies de Pd impregnadas sobre las CNF se utilizó HR-STEM (Figura 3-18). En las imágenes se observa como el Pd, independientemente del disolvente, se encuentra distribuido sobre el soporte de tres maneras diferentes: en forma de nanopartículas subnanométricas de Pd (círculos amarillos), aglomeraciones atómicas de Pd (círculos azules) y partículas nanométricas de Pd (círculos rojos). Sin embargo, tanto el tamaño de las partículas de Pd subnanométrico como su número sí depende del disolvente utilizado. Si comparamos ambos catalizadores, el AnPd/CNF (DMF) muestra un mayor número de partículas con un tamaño medio de 0,7 nm. Sin embargo, aunque el AnPd/CNF (EtOH) presenta grandes áreas en las que no se observa la presencia de especies de Pd, las partículas aisladas de paladio son más pequeñas (0,2 nm). Por otra parte, los agregados de Pd muestran una tendencia diferente, siendo el AnPd/CNF (EtOH) el que muestra un mayor tamaño medio (1,3 nm) que el observado para el catalizador AnPd/CNF (DMF) (1,1 nm). Por tanto, el DMF parece reducirla formación de los agregados de Pd y fomenta una alta población de átomos de Pd aislados de 0,7 nm.

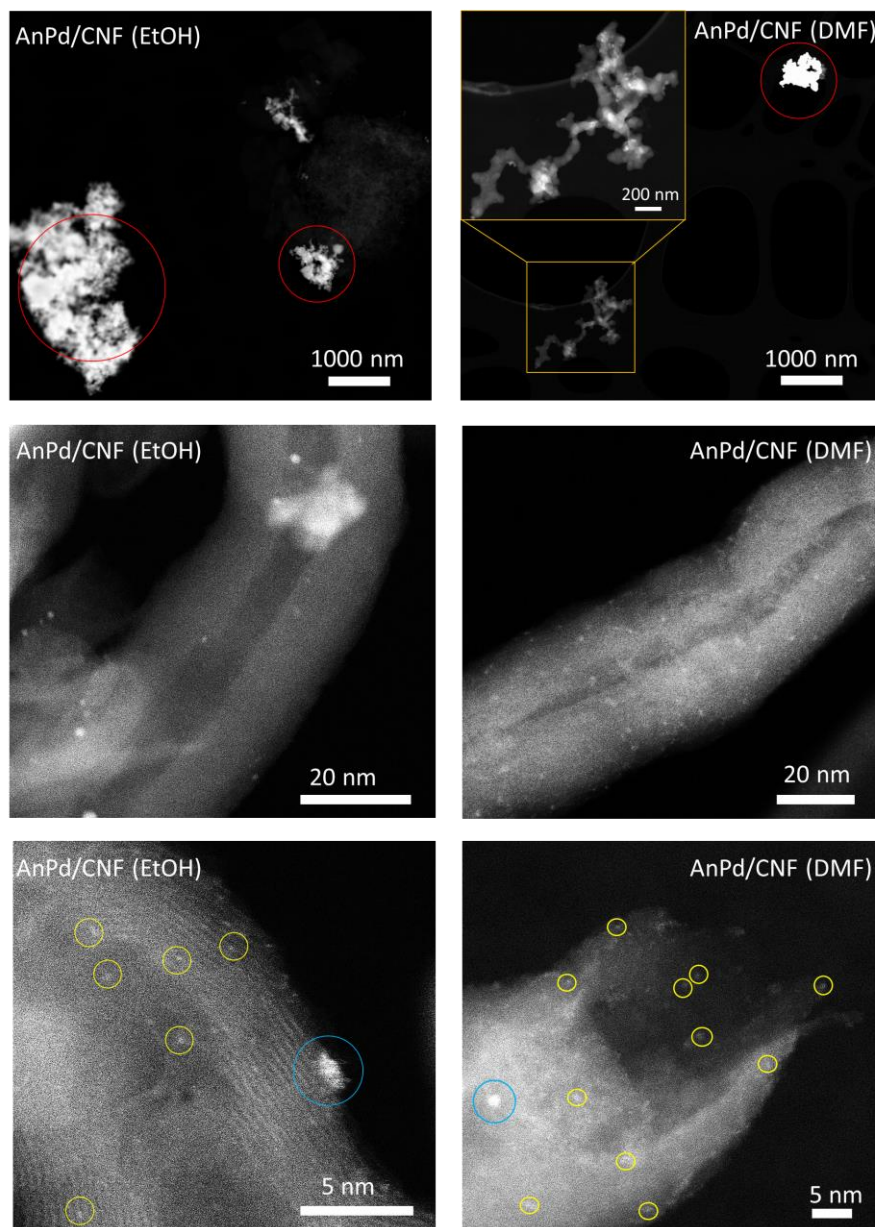


Figura 3-18. Imágenes HAADF-STEM de los catalizadores AnPd/CNF que presentan partículas subnanométricas (amarillo), aglomeraciones de Pd (azul) y agregados metálicos (rojo).

En definitiva, todos los resultados de caracterización parecen indicar que un disolvente prótico polar como el EtOH, o bien descoordina el centro de Pd desplazando el ligando de AA, o bien, reacciona con los grupos de cloruro de acilo (-COCl) en la superficie del soporte mediante una reacción nucleófila de adición/eliminación, lo que en ambos casos desemboca en un bloqueo de los sitios de anclaje (ya sean del soporte o del complejo) que dificultan tanto la impregnación del complejo como su dispersión.

3.3.2.2 Actividad de los catalizadores AnPd/CNF en la descarbonilación de AS

La actividad catalítica de los materiales basados en AnPd/CNF se evaluó en la descarbonilación selectiva del ácido esteárico para producir 1-heptadeceno. Para ello, se realizaron ensayos por

duplicado a diferentes temperaturas empleando los catalizadores impregnados con distintos disolventes (Tabla 3-6). Primero se determinó si la acidez del soporte podía catalizar la reacción, por lo que se evaluó la actividad catalítica del soporte. La CNF-COCl muestra una baja actividad en la descarbonilación con rendimientos muy bajos (0.1 %).

Si se comparan los catalizadores soportados a 110 °C, el AnPd/CNF (EtOH) es el que muestra un menor rendimiento catalítico con una selectividad a 1-heptadeceno del 54 mol%, un rendimiento de 0,5 mol% y un TON= 4; mientras que, el catalizador AnPd/CNF (DMF) mejora el TON hasta 18 con una selectividad a 1-heptadeceno relativamente alta del 87 %. El aumento en la actividad catalítica del AnPd/CNF (DMF) puede atribuirse a la elevada dispersión de paladio en este catalizador y, por tanto, la implicación de un mayor número de átomos de Pd activos en la superficie. Es más, este catalizador alcanza valores muy similares a la actividad (TON) del complejo sin soportar $[Pd_2(An)_2Cl_2]$; sin embargo, no consigue igualar su rendimiento, debido muy probablemente a la alta carga de Pd del complejo (5.00 % mol).

Tabla 3-6. Resultados de la actividad catalítica de la descarbonilación de ácido esteárico empleando complejos de AnPd inmovilizados en CNF-COCl.

	Pd (% molar)	T (°C)	Rto (%)	Selectividad (% molar)	TON
CNF-COCl	0	110	0,1	75	0
$[Pd_2(An)_2Cl_2]$	5,00	110	90	97	18
AnPd/CNF (EtOH)	0,15	110	0,5	54	4
AnPd/CNF (DMF)	0,15	110	2,6	87	18

De los catalizadores soportados únicamente el AnPd/CNF (DMF) parece mostrar una actividad lo suficientemente alta, sin embargo, muestra un rendimiento muy bajo. Con el fin de conocer en profundidad su actividad, este material se evaluó a distintas temperaturas en la descarbonilación de SA (Tabla 3-7). En lo que respecta a la actividad, temperaturas bajas (110 y 125 °C) dieron lugar a valores bajos tanto del rendimiento como de TON; al aumentar la temperatura hasta los 140 °C, la actividad mejoró considerablemente: se obtuvieron mayores rendimientos (71 %mol) sin disminuir la selectividad (90 %), lo que resultó en un TON=484 s.

El incremento de temperatura de reacción desde 140 °C a 180 °C no mostró unas mejoras tan destacadas; solo se observa un ligero incremento en el TON de 11 unidades con prácticamente el mismo rendimiento y selectividad. Por último, aumentar la temperatura a 220 °C mostró una caída en la actividad catalítica. Esta disminución puede ser debida a una degradación térmica del complejo $[Pd_2(An)_2Cl_2]$ o a la formación de especies fuera del ciclo que reducen la actividad catalizadora (Chatterjee 2016; Gildner 2015).

Cabe destacar los resultados obtenidos a 140 °C con el catalizador AnPd/CNF (DMF), que en términos de TON y rendimiento consigue superar los resultados obtenidos con un catalizador homogéneo como el complejo sin soportar $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$, o el Pd-(cinamil)Cl(DPE-Phos) (Chatterjee 2016). Es más, al compararlo con un catalizador heterogéneo como el Pd/C de 10 % m/m, se obtienen valores TON superiores, sin perder rendimiento o selectividad usando una carga de paladio 85 % molar más baja en la solución (Chatterjee 2017).

Tabla 3-7. Resultados de la actividad catalítica de la descarbonilación de ácido esteárico empleando complejos de AnPd inmovilizados en CNF-COCl.

T (°C)	Rto. (%)	Selectividad (% molar)	TON
110	2.6	87	18
125	3.4	86	23
140	71	90	484
180	72	92	495
220	61	89	423

Por último, se determinó la actividad catalítica de los agregados de Pd presente en ambos catalizadores mediante un catalizador heterogéneo de Pd con una carga del 0,6 %. Incluso a una temperatura más alta 180 °C, lo que fomenta la actividad de las nanopartículas, el Pd/CNF muestra una actividad catalítica baja similar a la obtenida con el AnPd/CNF (EtOH): rendimiento del 7,8 mol% con un TON= 112. Esto parece sugerir que las nanopartículas de Pd (o agregados) tienen una pequeña contribución a la actividad del catalizador en comparación con la del complejo $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ dispersado.

De acuerdo con los mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la descarbonilación de ácidos grasos a LAO utilizando catalizadores basados en Pd, se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción para el catalizador utilizado en esta Tesis (Figura 3-19).

Primero hay que identificar las posibles etapas de la reacción de descarbonilación sobre Pd: inicialmente, la reacción comienza con la formación de un anhídrido mixto entre el grupo carboxílico del ácido graso y el anhídrido (Ac_2O); este anhídrido mixto oxida los centros activos de Pd^0 mediante la adición oxidativa, dando lugar a especies de carboxilato de Pd^{2+} ; a continuación, el carboxilato se somete a descarbonilación para generar alquil paladio(II) liberando monóxido de carbono; y por último, el ciclo catalítico se completa con la eliminación del β -hidruro del ligando alquílico para obtener la LAO, lo cual regenera el catalizador activo de Pd^0 . En el caso de emplear catalizadores basados en $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ el mecanismo no se vería afectado sino que el complejo actuaría como un precatalizador, en el que se activa la especie Pd^0 mediante la adición de Et_3N y la DPE-fosfina (Muzart 2009; Melvin 2015).

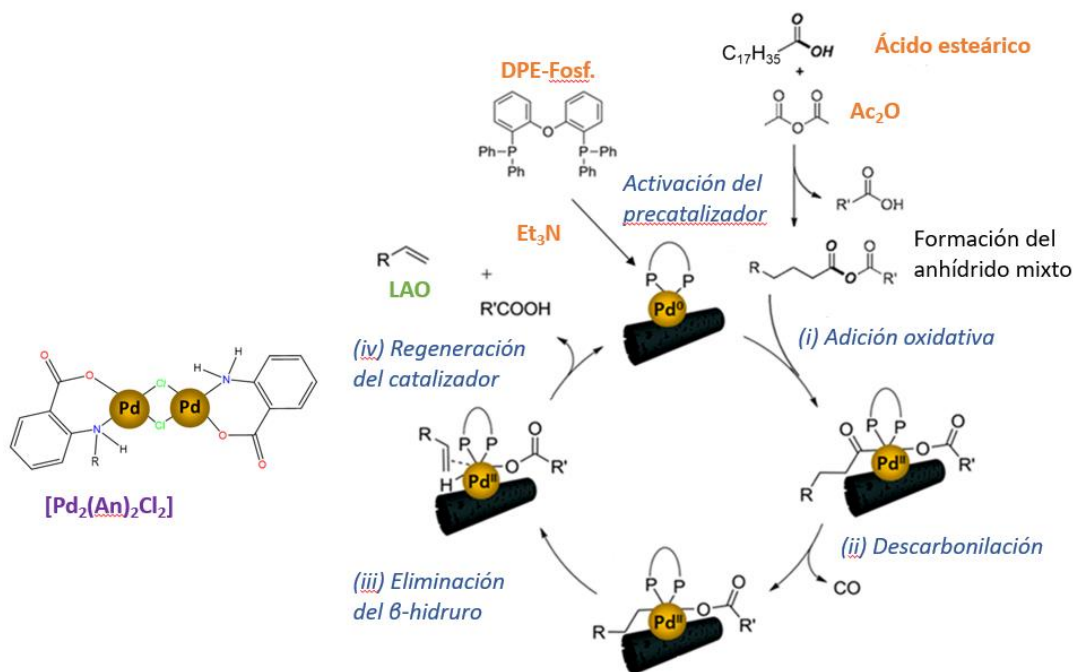


Figura 3-19. Mecanismo de reacción de descarbonilación de LAO mediante catalizadores basados en Pd. Adaptación del esquema propuesto por (Chatterjee 2017).

3.3.2.3 Ensayos de reciclabilidad y caracterización del catalizador post-mortem

Para determinar la estabilidad y la eficiencia del catalizador AnPd/CNF (DMF) se realizaron ensayos de reciclabilidad y se caracterizó el sólido resultante después del primer uso.

El catalizador se separó del producto líquido por centrifugación a 9500 rpm durante 2 h a 20 °C, y se volvió a usar en la descarbonilación del SA a 140 °C, sin aplicarle ningún tratamiento regenerativo.

El catalizador muestra una actividad catalítica casi constante durante los tres primeros ciclos. El rendimiento se mantuvo hasta el 3° ciclo (ca. 17%) y en el 4° ciclo sólo se observó una pequeña disminución del 18%, lo que a su vez, supuso una disminución del TON de 129 (TOF = 7,2 h⁻¹) a 86,9 (TOF = 4,8 h⁻¹). Para facilitar la recuperación del catalizador empleando las mismas condiciones de operación (140 °C, 18 h), se cuadruplicó la cantidad de reactivos y catalizador, así como el volumen de reacción, y como consecuencia de este escalado, el rendimiento del catalizador en el primer ciclo (ciclo 1, Tabla 3-8) fue aproximadamente 1/4 del rendimiento del ensayo estándar. Esta disminución en la actividad del catalizador se asoció a problemas de difusión en la reacción o a los gradientes de temperatura a lo largo del tubo. Aunque es necesario profundizar en el escalado del proceso, los resultados obtenidos demuestran la alta estabilidad del catalizador.

Tabla 3-8. Resultados de la actividad catalítica del catalizador AnPd/CNF (DMF) a 140°C tras varios usos.

Número de ciclo	Rto. (%)	Selectividad (% molar)	TON
1	16,8	92	129
2	17,0	90	129
3	17,3	92	131
4	12,0	90	87

Los resultados de caracterización del catalizador tras su uso se muestran en la Tabla 4-5. De acuerdo con la caracterización realizada mediante ICP, después de la reacción (AnPd/CNF usado), no se observan cambios drásticos en la composición química, lo cual sugiere una buena estabilidad del complejo anclado al soporte ya que, durante las 18 h de reacción, sólo perdió un 0,2 % en peso de Pd (lo que representa un 13% de la carga inicial impregnada en catalizador fresco).

Sin embargo, los análisis mediante análisis elemental y XPS, sugieren que los ligandos del complejo $[Pd_2(An)_2Cl_2]$ podrían lixiviarse. Los resultados de análisis elemental muestran una disminución en las cantidades de N y Cl, lo que, junto al aumento del Pd en la superficie, podría representar una lixiviación del complejo dejando algunos sitios de paladio no coordinados.

Tabla 3-9. Caracterización del catalizador AnPd/CNF (DMF) después de ser usado en la descarbonilación de SA a 140 °C.

	Análisis Elemental (% m/m)			ICP-EOS (%m/m)		XPS (% at.)			
	C	H	N	Pd	C	O	N	Cl	Pd
Fresco	9,8	0,5	0,9	1,50	88,6	8,4	1,2	1,4	0,4
Usado	92,3	0,3	0,6	1,30	85,1	11,5	0,5	0,5	1,3

Aunque en muy pequeña cantidad, se observó la presencia de Pd^0 (334.1 eV) tras el análisis de la región 3d del Pd mediante XPS (Figura 3-20 a) y mediante XRD (Figura 3-20 b). Sin embargo, el catalizador sigue mostrando una gran cantidad de Pd^{2+} Pd-Cl y Pd-N que siguen siendo activos en la descarbonilación. En lo que respecta a las señales cristalinas, no se observaron fases distintas a las observadas para el catalizador fresco (carbono gráfico del soporte y Pd con una estructura cúbica centrada en la cara), solamente se observó un aumento en el dominio cristalino del Pd tras su uso (13,4 nm vs 12.1 nm).

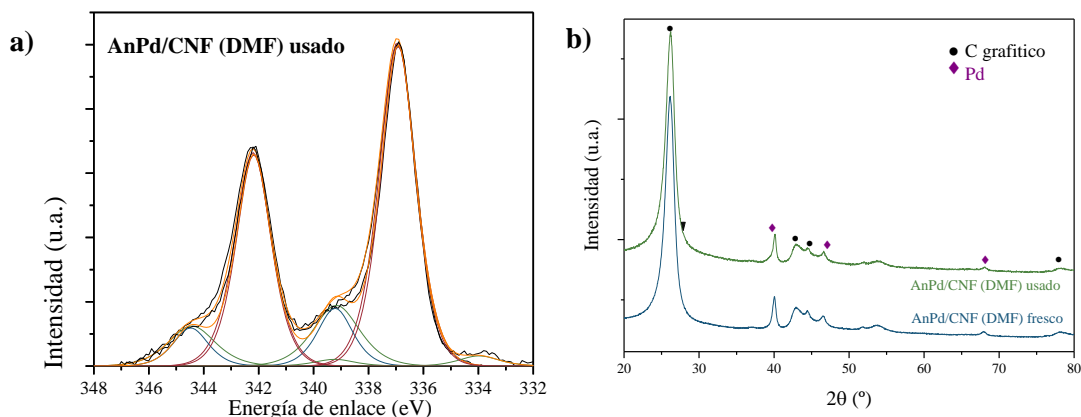


Figura 3-20. Comparación de los espectros del catalizador AnPd/CNF (DMF) fresco y usados mediante: a) XPS y b) XRD.

Por último, se analizaron los enlaces presentes en los catalizadores antes y después de la reacción de descarbonilación (Figura 3-21). Mediante espectroscopía Raman, solamente se observa una ligera disminución en la ratio I_D/I_G de 1,13 a 1,02 (Figura 3-21 a), lo que implica una disminución del grado de defectos de la estructura carbonosa del soporte del catalizador. Esta disminución podría ser consecuencia de una pérdida de funcionalización tras la lixiviación del complejo (Wepasnick 2010; Englert 2011).

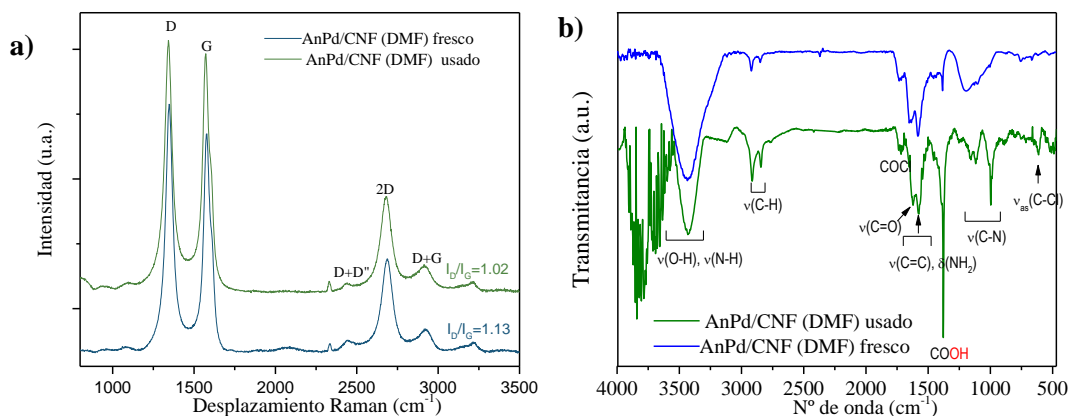


Figura 3-21. Comparación de los espectros AnPd/CNF (DMF) antes y después de su uso como catalizador en la descarbonilación de SA: a) Raman y b) FTIR.

En el caso de comparar los espectros por FTIR (Figura 3-21 b), se normalizaron las señales para obtener una transmitancia igual del C=C (1582 cm^{-1}). Se observa una disminución en la intensidad de pico de las señales $\nu(\text{O-H})$ y $\nu(\text{N-H})$ (3500 cm^{-1}) y un aumento de los dos picos centrados en 2921 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} (atribuidos a las vibraciones $\nu(\text{C-H})$) junto con el pico del COOH situado a 1380 cm^{-1} . Estos resultados sugieren la transformación parcial de los puntos de anclaje -C(O)NHR en grupos -COOH, probablemente como resultado de la lixiviación del complejo $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$.

Por otro lado, tras el uso del catalizador el pico $\nu(\text{C-N})$ de 1195 cm^{-1} se dividió en tres picos diferenciados centrados en 1155 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , lo que puede significar una

variación en la estructura colindante al grupo (C-N). La variación atómica de los compuestos que rodean a este grupo pueden afectar a la electronegatividad de la unión C-N y por tanto en sus señales FTIR (Jung 2002). Además de la diferencia en las intensidades relativas de los grupos funcionales, en el espectro FTIR del catalizador AnPd/CNF (DMF) usado, aparecen varios picos intensos a altos números de onda (3500-4000 cm^{-1}). Considerando la ley de Hookes, estos grupos deben estar relacionados con átomos pequeños fuertemente enlazados. Aunque la creación de tales funcionalidades fuertemente enlazadas en el catalizador presenta un alto grado de incertidumbre, estos podrían ser consecuencia de la adsorción de los radicales involucrados en la reacción de descarbonilación por parte del soporte carbonoso.

Resumiendo, los resultados de caracterización del catalizador post-mortem indican que la pérdida de actividad a partir del cuarto ciclo podría estar relacionada con la lixiviación parcial del complejo $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$. Sin embargo, también han demostrado que estos materiales siguen conteniendo las fases activas bien ancladas al soporte, lo que desemboca en una alta actividad de estos catalizadores basados en AnPd/CNF tras varios usos en la descarbonilación de ácido esteárico.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se han estudiado dos estrategias para el aprovechamiento de ácidos grasos. Para ello se han desarrollado dos tipos de catalizadores: los basados en $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ dopados con CeO_2 en la reacción de hidrogenación de ácido esteárico y di- μ -cloro-bis[antranilato de paladio(II)] soportado en $\text{CNF}-\text{COCl}$ mediante impregnación seca con diferentes disolventes para la descarboxilación de ácido esteárico.

Para los catalizadores basados en **$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ dopados con CeO_2** en la desoxigenación de SA, se observa una ruta preferente de HDO que lleva principalmente a octadecano, octadecanol y estearil estearato. La incorporación del Ce al catalizador de referencia siempre muestra una mejora en la obtención de alcoholes y alcanos, principalmente a $\text{C}_{18}\text{-OH}$ y n-C_{18} ; sin embargo, se observan diferencias dependiendo del método de impregnación.

Cuando se empleó el **método de post-impregnación** se observó un deterioro de la fase Mo_2C a su fase oxidada, lo que repercute en un empobrecimiento de la actividad catalítica. El **método de impregnaciones sucesivas** permitió una disminución en el tamaño cristalino (6,9 nm vs 10,9 nm), y aunque su utilización en la preparación del catalizador dio lugar a un aumento de la conversión en la HDO de SA, no permitió una mejora en la desoxigenación con respecto a los resultados obtenidos con $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$.

Por último, el catalizador preparado por el **método de co-impregnación** exhibió cristales de Mo_2C modificados electrónicamente por la adición de Ce, lo cual resultó en una mejora sustancial de sus propiedades catalíticas, sobre todo cuando se incorporaron altas cantidades de Ce en el catalizador (1,5 % de Ce: conversión del 99,8 %, rendimiento a alcoholes del 78,6 % y rendimiento a alcanos del 15,3 %). Sin embargo, este método tan sólo puede utilizarse para la incorporación de cantidades de Ce por debajo de 1,5 % m/m, debido a la formación de una sal insoluble en la etapa de co-impregnación cuando se pretende introducir porcentajes mayores. Cabe destacar que el dopaje con un 1,5 % m/m de Ce mediante este método, además de modificar la naturaleza del centro activo, mejora la dispersión del Mo_2C lo que resulta en una alta actividad hidrogenante de este catalizador obteniendo rendimientos de hasta el 18,5% con una mayor selectividad a este producto ($S_{\text{n-C}_{18}} = 0,24$).

Por último, cuando se compara el catalizador modificado y el catalizador de referencia a altas y bajas conversiones se observa como la adición de Ce favorece la formación del alcano en lugar de la del éster, sin embargo, a su vez se modifica la interacción SA- centro activo favoreciendo la ruta de descarboxilación en vez de la de HDO, y por ello se obtienen más derivados del C_{17} que del C_{18} después de introducir el Ce. No obstante, la ruta HDO sigue prevaleciendo como ruta principal para estos catalizadores.

Para la descarbonilación de SA, se utilizaron catalizadores basados en el **complejo inmovilizado en CNF-COCl (AnPd/CNF)** mediante impregnación seca.

El **uso de EtOH** como disolvente disminuyó la dispersión de paladio en el catalizador de AnPd/CNF (EtOH), dando como resultado un material con grandes áreas desnudas y grandes agregados de paladio. Este hecho se atribuyó a dos causas, la capacidad del EtOH para descoordinar el Pd del ligando de antranilato y de ocupar los sitios de anclaje de cloro en el soporte CNF-COCl funcionalizado. Por tanto, este material exhibió una baja actividad catalítica durante la descarbonilación selectiva del SA a 1-heptadeceno.

El **uso de DMF** como disolvente permitió obtener materiales con una mejor dispersión de paladio y, por lo tanto, el catalizador de AnPd/CNF (DMF) a 110 °C exhibió un mejor rendimiento catalítico con una selectividad a 1-heptadeceno de 87 mol%, un rendimiento del 2,6 mol% y un TON=18, valores muy similares a los obtenidos con el complejo sin soportar (selectividad del 97% y TON=18).

El incremento de temperatura en la reacción no afectó negativamente a la selectividad del catalizador (~90 %). El AnPd/CNF (DMF) presentó una actividad catalítica óptima 140 °C con una carga muy baja de paladio en solución (0,15 mol%), dado lugar a un alto rendimiento del 71 % y un alto TON de 484.

Asimismo, este material presenta una alta estabilidad después de su uso en tres ciclos consecutivos. La caracterización del catalizador post-mortem manifestó una ligera lixiviación parcial del complejo sin modificar significativamente la composición del mismo.

Las suaves condiciones de reacción utilizadas y la alta actividad del catalizador desarrollado representan un paso adelante para el ahorro de energía y costes en la transformación sostenible de los ácidos grasos en productos químicos valiosos como las α -olefinas lineales.

CONCLUSIONES FINALES



El trabajo de investigación desarrollado a lo largo de la presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio y diseño de catalizadores basados en nanomateriales de carbono para la desoxigenación de compuestos modelo de la biomasa lignocelulósica y oleaginosa. Los catalizadores y soportes han sido caracterizados exhaustivamente, así como su actividad catalítica en dos procesos de desoxigenación: hidrodeseoxigenación y descarboxilación.

En la **hidrodeseoxigenación**, de entre todos los materiales de carbono evaluados como soporte (nanofibras, nanotubos, óxidos de grafeno reducido ó carbón activado comercial), la nanofibra tipo *fishbone* con un hueco interno ha demostrado ser un soporte versátil y adecuado capaz de soportar de manera eficiente la fase activa Mo_2C . En este proceso se emplearon dos compuestos modelo como sustitutos del líquido de pirólisis de la biomasa lignocelulósica (guayacol) y de la biomasa oleaginosa (ácido esteárico).

En el caso de la hidrodeseoxigenación de guayacol, los catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ exhibieron una alta actividad catalítica (67-96 % de conversión de guayacol) y una ratio de desoxigenación de entre 37,2-84 % obteniéndose hasta un 45% de compuestos completamente libres de oxígeno. Además de presentar unos resultados de actividad catalítica prometedores, estos materiales evitan la necesidad de emplear otras fuentes de carbono externas en la carborreducción; que en condiciones de alta temperatura (700-750 °C), bajos tiempos de carborreducción (1-2h) y rampas de calentamiento suaves (1 °C/min) permiten obtener catalizadores con cristales de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ de 10-15 nm, bien dispersos y altamente activos en este tipo de procesos.

Para la hidrodeseoxigenación de ácido esteárico se emplearon catalizadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ modificados con distintas cantidades de Ce mediante diferentes métodos. De entre los tres métodos de impregnación (post-impregnación, impregnaciones sucesivas ó co-impregnación), la co-impregnación fue la que mejoró sustancialmente las propiedades catalíticas del Mo_2C . La introducción de Ce modificó la estructura electrónica del $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ lo que aumentó significativamente la conversión hasta alcanzar un 99,9 % cuando se incorporaba un 1,5 %m/m de Ce. Aunque todos los catalizadores preparados obtienen una cantidad de productos de hidrodeseoxigenación más alta que los productos de descarboxilación, se observó que la adición de Ce modificaba la ruta de desoxigenación favoreciendo la descarboxilación; no obstante, el aumento en el poder hidrogenante de la fase activa mostró una mejora en la selectividad al compuesto deseado n-octadecano.

En la **descarboxilación**, las nanofibras de carbono también permitieron la inmovilización del complejo $\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2$ mediante la impregnación vía seca. Se evaluaron dos disolventes, mientras que el etanol exhibió áreas desnudas y grandes agregados de Pd, la dimetilformamida presentó partículas nanométricas y subnanométricas dispersas por toda la superficie. Esto resulta en una alta actividad catalítica (78 % de conversión de ácido esteárico) comparable a la que exhiben los catalizadores homogéneos más estudiados en este proceso. A su vez, la inmovilización sobre la

nanofibra permite la extracción y reutilización del catalizador de una manera sencilla y conserva su efectividad durante 3 ciclos de actividad sin perder su selectividad y sin la necesidad de ningún tratamiento posterior.

Por todo ello, en la presente Tesis se ha mostrado que los materiales de carbono son soportes versátiles, efectivos y adecuados para la desoxigenación de compuestos derivados de la biomasa. Los resultados de caracterización han ayudado a la comprensión de estos materiales tanto en los procesos de carborreducción, como en su capacidad de inmovilizar complejos. Asimismo, los resultados de actividad catalítica en la deshidrodesoxigenación y descarbonilación son prometedores y pueden contribuir en el diseño y caracterización de los futuros catalizadores industriales para las biorrefinerías de biomasa lignocelulósica y oleaginosa.

CONCLUSIONS

The research developed throughout this Doctoral Thesis has been focused on the study and design of carbon nanomaterials based catalysts for the deoxygenation of model compounds representative of lignocelulosic and oleaginous biomass. The catalysts and supports have been exhaustively characterized, and their catalytic activity has been tested in two deoxygenation processes: hydrodeoxygenation and decarbonylation.

For the hydrodeoxygenation reaction, among all the carbon materials evaluated as support (nanofibers, nanotubes, reduced graphene oxides or commercial activated carbon), the fishbone-type nanofibers have proven to be a versatile and suitable support for the Mo_2C active phase. Two model compounds were used: guaiacol (lignocelulosic biomass) and stearic acid (oleaginous biomass).

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalysts exhibited high catalytic activity in the guaiacol HDO (67-96% conversion) and a deoxygenation ratio between 37.2-84%, obtaining up to 45% of free oxygen compounds completely. In addition, these materials avoid the need to use other external carbon sources in carboreduction. Under high temperature (700-750 °C), short carburization times (1-2 h) and slow heating rates (1 °C/min) well dispersed and highly active catalysts with $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ crystals around 10-15 nm are obtained.

Regarding the modification of the catalyst based on Mo_2C with Ce for the HDO reaction, different preparation methods were studied: post-impregnation, successive impregnations and co-impregnation, the latter showing the best results on terms of conversion of stearic acid and selectivity to the corresponding alkane. The introduction of Ce modified the electronic structure of $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ and so, the conversion was improved achieving almost total conversion for a Ce loading of 1.5% m/m. All prepared catalysts promote the formation of hydrodeoxygenation products rather than decarboxylation products, showing an improvement in the selectivity to the desired compound, n-octadecane.

For the decarbonylation process, carbon nanofibers allowed immobilization of the $\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2$ complex by dry impregnation. Two solvents were evaluated and while ethanol exhibited bare areas and large aggregates of Pd, dimethylformamide exhibited nanometric and subnanometric particles dispersed over the entire surface. This resulted in a high catalytic activity (78% stearic acid conversion) comparable to that exhibited by the homogeneous catalysts most studied for this process. In turn, the immobilization on the nanofiber allows the extraction and reuse of the catalyst in a simple way. The catalyst maintains its effectiveness during 3 cycles without losing its selectivity and without the need for any subsequent treatment.

Therefore, in this Thesis it has been shown that carbon materials are versatile, effective and suitable supports for the deoxygenation of compounds derived from biomass. The

CONCLUSIONS

characterization results have helped to understand these materials both during the carboreduction processes, as well as in their ability to immobilize complexes. Likewise, the results of catalytic activity in hydrodeoxygenation and decarbonylation are promising and may help the future use of this kind of catalysts in industrial biorefinery applications.

REFERENCIAS



- Afshari, Ronak; Mazinani, Saeedeh; Abdouss, Majid. 2015. 'Nanohybrid Nanoparticles Based on Chitosan/Functionalized Carbon Nanotubes as Anti-HIV Nanocarrier', *Nano*, 10: 1550010.
- Ameen, Mariam; Azizan, Mohammad Tazli; Yusup, Suzana; Ramli, Anita; Yasir, Madiha. 2017. 'Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80: 1072-88.
- Arroyo-Ramírez, Lisandra; Montano-Serrano, Rubenier; Raptis, Raphael G.; Cabrera, Carlos R. 2009. 'Nanostructural Formation of Pd-Co Bimetallic Complex on HOPG Surfaces: XPS and AFM Studies', *Research Letters in Nanotechnology*, 2009: 971423.
- Arun, Naveenji; Sharma, Rajesh V.; Dalai, Ajay K. 2015. 'Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48: 240-55.
- Ashoka, S.; Nagaraju, G.; Tharamani, C. N.; Chandrappa, G. T. 2009. 'Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of flower like ZnO architectures', *Materials Letters*, 63: 873-76.
- Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. 1998. 'Carbons as supports for industrial precious metal catalysts', *Applied Catalysis A: General*, 173: 259-71.
- Axet, M. Rosa; Durand, Jerome; Gouygou, Maryse; Serp, Philippe. 2019. 'Chapter Two - Surface coordination chemistry on graphene and two-dimensional carbon materials for well-defined single atom supported catalysts.' in Pedro J. Pérez (ed.), *Advances in Organometallic Chemistry* (Academic Press).
- Bai, Hua; Li, Chun; Shi, Gaoquan. 2011. 'Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene', *Advanced Materials*, 23: 1089-115.
- Baker, R. T. K.; Barber, M. A.; Harris, P. S.; Feates, F. S.; Waite, R. J. 1972. 'Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene', *Journal of Catalysis*, 26: 51-62.
- Baltrusaitis, Jonas; Mendoza-Sanchez, Beatriz; Fernandez, Vincent; Veenstra, Rick; Dukstiene, Nijole; Roberts, Adam; Fairley, Neal. 2015. 'Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model', *Applied Surface Science*, 326: 151-61.
- Barthos, R.; Széchenyi, A.; Solymosi, F. 2008. 'Efficient H₂ Production from Ethanol over Mo₂C/C Nanotube Catalyst', *Catalysis Letters*, 120: 161-65.
- Belov, G. P.; Matkovsky, P. E. 2010. 'Processes for the production of higher linear α -olefins', *Petroleum Chemistry*, 50: 283-89.
- Berenblyum, A. S.; Danyushevsky, V. Ya; Katsman, E. A.; Podoplelova, T. A.; Flid, V. R. 2010. 'Production of engine fuels from inedible vegetable oils and fats', *Petroleum Chemistry*, 50: 305-11.
- Berenblyum, A. S.; Podoplelova, T. A.; Shamsiev, R. S.; Katsman, E. A.; Danyushevsky, V. Ya. 2011. 'On the mechanism of catalytic conversion of fatty acids into hydrocarbons in the presence of palladium catalysts on alumina', *Petroleum Chemistry*, 51: 336.
- Bianco, Alberto; Cheng, Hui-Ming; Enoki, Toshiaki; Gogotsi, Yury; Hurt, Robert H.; Koratkar, Nikhil; Kyotani, Takashi; Monthieux, Marc; Park, Chong Rae; Tascon, Juan M. D.; Zhang, Jin. 2013. 'All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials', *Carbon*, 65: 1-6.
- Bioenergy, IEA. 2013. 'IEA task 42'. <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Booklet.pdf>.
- Boda, László; Onyestyák, György; Solt, Hanna; Lónyi, Ferenc; Valyon, József; Thernes, Artrur. 2010. 'Catalytic hydroconversion of tricaprolylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides', *Applied Catalysis A: General*, 374: 158-69.
- Botero Gutiérrez, Christian David; Restrepo Serna, Daissy Lorena; Cardona Alzate, Carlos Ariel. 2017. 'A comprehensive review on the implementation of the biorefinery concept in biodiesel production plants', *Biofuel Research Journal*, 4: 691-703.
- Bridgwater, A. V. 2012. 'Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading', *Biomass and Bioenergy*, 38: 68-94.
- Brunauer, Stephen, P. H. Emmett, and Edward Teller. 1938. 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layers', *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-19.

- Bui, Van Ngoc; Laurenti, Dorothée; Afanasiev, Pavel; Geantet, Christophe. 2011. 'Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity', *Applied Catalysis B: Environmental*, 101: 239-45.
- Bui, Van Ngoc; Toussaint, Guy; Laurenti, Dorothée; Mirodatos, Claude; Geantet, Christophe. 2009. 'Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed', *Catalysis Today*, 143: 172-78.
- Bykova, M. V.; Ermakov, D. Yu; Khromova, S. A.; Smirnov, A. A.; Lebedev, M. Yu; Yakovlev, V. A. 2014. 'Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol', *Catalysis Today*, 220-222: 21-31.
- Byrappa, K.; Yoshimura, Masahiro. 2013. '2 - History of Hydrothermal Technology.' in K. Byrappa and Masahiro Yoshimura (eds.), *Handbook of Hydrothermal Technology (Second Edition)* (William Andrew Publishing: Oxford).
- Cai, H. Y.; Shaw, J. M.; Chung, K. H. 2001. 'The impact of solid additives on the apparent solubility of hydrogen in petroleum fractions and model hydrocarbon liquids', *Fuel*, 80: 1065-77.
- Centeno, A.; Laurent, E.; Delmon, B. 1995. 'Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules', *Journal of Catalysis*, 154: 288-98.
- Centeno, A.; Vanbellinghen, Ch.; David, O.; Maggi, R.; Delmon, B. 1997. 'Influence of the Preparation Procedure on Catalysts Supported on Carbon in Hydrodeoxygenation Reactions.' in A. V. Bridgwater and D. G. B. Boocock (eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2* (Springer Netherlands: Dordrecht).
- Chang, Jie; Danuthai, Tanate; Dewiyanti, Silvia; Wang, Chuan; Borgna, Armando. 2013. 'Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Carbon-Supported Metal Catalysts', *ChemCatChem*, 5: 3041-49.
- Chatterjee, Anamitra; Hopen Eliasson, Sondre H.; Jensen, Vidar R. 2018. 'Selective production of linear α -olefins via catalytic deoxygenation of fatty acids and derivatives', *Catalysis Science & Technology*, 8: 1487-99.
- Chatterjee, Anamitra; Hopen Eliasson, Sondre H.; Jensen, Vidar R.; Törnroos, Karl W.K; Jensen, Vidar R. 2016. 'Palladium Precatalysts for Decarbonylative Dehydration of Fatty Acids to Linear Alpha Olefins', *ACS Catalysis*, 6: 7784-89.
- Chatterjee, Anamitra; Jensen, Vidar R. 2017. 'A Heterogeneous Catalyst for the Transformation of Fatty Acids to α -Olefins', *ACS Catalysis*, 7: 2543-47.
- Chen, Fang; Jiang, Xunzhu; Zhang, Leilei; Lang, Rui; Qiao, Botao. 2018. 'Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis', *Chinese Journal of Catalysis*, 39: 893-98.
- Chen, Z. W; Chen, L. X.; Yang, C. C.; Jiang, Q. 2019. 'Atomic (single, double, and triple atoms) catalysis: frontiers, opportunities, and challenges', *Journal of Materials Chemistry A*, 7: 3492-515.
- Cherubini, Francesco. 2010. 'The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals', *Energy Conversion and Management*, 51: 1412-21.
- Choi, Jae-Soon; Bugli, Guy; Djéga-Mariadassou, Gérald. 2000. 'Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides', *Journal of Catalysis*, 193: 238-47.
- Choudhary, T. V.; Phillips, C. B. 2011. 'Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation', *Applied Catalysis A: General*, 397: 1-12.
- Ciembroniwicz, G.; Dziembaj, R.; Kalicki, R. 1983. 'Thermal decomposition of Ammonium paramolybdate (APM)', *Journal of thermal analysis*, 27: 125-38.
- Claridge, John B.; York, Andrew P. E.; Brungs, Attila J.; Green, Malcolm L. H. 2000. 'Study of the Temperature-Programmed Reaction Synthesis of Early Transition Metal Carbide and Nitride Catalyst Materials from Oxide Precursors', *Chemistry of Materials*, 12: 132-42.
- Currie, L. A. 1995. 'Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)', 67: 1699.

- Darujati, Anna; Thomson, William. 2006. 'Kinetic study of a ceria-promoted Mo₂C/ γ -Al₂O₃/Mo₂C/ γ -Al₂O₃ catalyst in dry-methane reforming', *Chemical Engineering Science*, 61: 4309–15.
- Deutsch, Keenan L.; Shanks, Brent H. 2012. 'Hydrodeoxygenation of lignin model compounds over a copper chromite catalyst', *Applied Catalysis A: General*, 447-448: 144-50.
- Dhandapani, B.; St. Clair, T.; Oyama, S. T. 1998. 'Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide', *Applied Catalysis A: General*, 168: 219-28.
- Dhyani, Vaibhav; Bhaskar, Thallada. 2018. 'A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass', *Renewable Energy*, 129: 695-716.
- Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. 2005. 'Raman spectroscopy of carbon nanotubes', *Physics Reports*, 409: 47-99.
- Dupuis, Anne-Claire. 2005. 'The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review', *Progress in Materials Science*, 50: 929-61.
- Elkasabi, Yaseen; Liu, Qiuli; Choi, Yong S; Strahan, Gary; Boateng, Akwasi A.; Regalbutto, John R. 2017. 'Bio-oil hydrodeoxygenation catalysts produced using strong electrostatic adsorption', *Fuel*, 207: 510-21.
- Englert, Jan M.; Dotzer, Christoph; Yang, Guang; Schmid, Martin; Papp, Christian; Gottfried, J. Michael; Steinrück, Hans-Peter; Spiecker, Erdmann; Hauke, Frank; Hirsch, Andreas. 2011. 'Covalent bulk functionalization of graphene', *Nature Chemistry*, 3: 279-86.
- Fernando, Sandun; Adhikari, Sushil; Chandrapal, Chauda; Murali, Naveen. 2006. 'Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction', *Energy & Fuels*, 20: 1727-37.
- Ferrari, Maria; Delmon, Bernard; Grange, Paul. 2002. 'Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions', *Carbon*, 40: 497-511.
- Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. 1999. 'Modification of the surface chemistry of activated carbons', *Carbon*, 37: 1379-89.
- Frank, Benjamin; Friedel, Klaus; Girdsies, Frank; Huang, Xing; Schlögl, Robert; Trunschke, Annette. 2013. 'CNT-Supported Mo_xC Catalysts: Effect of Loading and Carburization Parameters', *ChemCatChem*, 5: 2296-305.
- Frank, Benjamin; Xie, Zai-Lai; Friedel Ortega, Klaus; Scherzer, Michael; Schlögl, Robert; Trunschke, Annette. 2016. 'Modification of the carbide microstructure by N- and S-functionalization of the support in Mo_xC/CNT catalysts', *Catalysis Science & Technology*, 6: 3468-75.
- Furimsky, Edward. 2000. 'Catalytic hydrodeoxygenation', *Applied Catalysis A: General*, 199: 147-90.
- Gavrilescu, Maria. 2014. 'Chapter 14 - Biorefinery Systems: An Overview.' in Vijai K. Gupta, Maria G. Tuohy, Christian P. Kubicek, Jack Saddler and Feng Xu (eds.), *Bioenergy Research: Advances and Applications* (Elsevier: Amsterdam).
- Ghafarian-Zahmatkesh, Hossein; Javanbakht, Mehran; Ghaemi, Mehdi. 2015. 'Ethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis and characterization of bow-tie-like lithium iron phosphate nanocrystals for lithium-ion batteries', *Journal of Power Sources*, 284: 339-48.
- Ghatak, Himadri Roy. 2011. 'Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 4042-52.
- Gheorghiu, C. C.; Machado, B. F.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Gouygou, M.; Román-Martínez, M. C.; Serp, P. 2014. 'Chiral rhodium complexes covalently anchored on carbon nanotubes for enantioselective hydrogenation', *Dalton Transactions*, 43: 7455-63.
- Gildner, Peter G.; Colacot, Thomas J. 2015. 'Reactions of the 21st Century: Two Decades of Innovative Catalyst Design for Palladium-Catalyzed Cross-Couplings', *Organometallics*, 34: 5497-508.
- Glyzdova, Daria V.; Khramov, Evgeny V.; Smirnova, Nadezhda S.; Prosvirin, Igor P.; Bukhtiyarov, Andrey V.; Trenikhin, Mikhail V.; Gulyaeva, Tatyana I.; Vedyagin, Aleksey A.; Shlyapin, Dmitry A.; Lavrenov, Alexander V. 2019. 'Study on the active phase formation of Pd-Zn/Sibunit catalysts during the thermal treatment in hydrogen', *Applied Surface Science*, 483: 730-41.

- Gooßen, Lukas J.; Rodríguez, Nuria. 2004. 'A mild and efficient protocol for the conversion of carboxylic acids to olefins by a catalytic decarbonylative elimination reaction', *Chemical Communications*: 724-25.
- Gosselink, Robert W.; Hollak, Stefan A. W.; Chang, Shu-Wei; van Haveren, Jacco; de Jong, Krijn P.; Bitter, Johannes H.; van Es, Daan S. 2013. 'Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds', *ChemSusChem*, 6: 1576-94.
- Guil-López, R.; Nieto, E.; Botas, J. A.; Fierro, J. L. G. 2012. 'On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions', *Journal of Solid State Chemistry*, 190: 285-95.
- Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. 1995. 'Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization', *Chemical Physics Letters*, 243: 49-54.
- Gutierrez, A.; Kaila, R. K.; Honkela, M. L.; Slioor, R.; Krause, A. O. I. 2009. 'Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts', *Catalysis Today*, 147: 239-46.
- Hagen, J. 2005. 'Introduction.' in, *Industrial Catalysis*.
- Han, Junxing; Duan, Jinzhao; Chen, Ping; Lou, Hui; Zheng, Xiaoming; Hong, Haiping. 2011. 'Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils', *Green Chemistry*, 13: 2561-68.
- He, Chunyong; Tao, Juzhou. 2015a. 'Synthesis of nanostructured clean surface molybdenum carbides on graphene sheets as efficient and stable hydrogen evolution reaction catalysts', *Chemical Communications*, 51: 8323-25.
- He, Lili; Qin, Yu; Lou, Hui; Chen, Ping. 2015b. 'Highly dispersed molybdenum carbide nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of vanillin', *RSC Advances*, 5: 43141-47.
- He, Zhong; Wang, Xianqin. 2012. "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading." In *Catalysis for Sustainable Energy*, 28.
- Heine, Volker. 1967. '\$\sigma\$ Interaction in Transition Metals', *Physical Review*, 153: 673-82.
- Hermida, Lilis; Abdullah, Ahmad Zuhairi; Mohamed, Abdul Rahman. 2015. 'Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42: 1223-33.
- Hirata, Masakazu; Gotou, Takuya; Horiuchi, Shigeo; Fujiwara, Masahiro; Ohba, Michio. 2004. 'Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles', *Carbon*, 42: 2929-37.
- Hollak, Stefan A. W.; Gosselink, Robert W.; van Es, Daan S.; Bitter, Johannes H. 2013. 'Comparison of Tungsten and Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Oleic Acid', *ACS Catalysis*, 3: 2837-44.
- Hoornweg, Daniel; Bhada-Tata, Perinaz. 2012. 'What a Waste : A Global Review of Solid Waste Management', *World Bank*, Urban development series; knowledge papers no. 15.
- Huang, J.; Huang, T.; Liu, L.; Huang, W.; Ma, R. 2011. 'Mo₂C/SBA-15 Modified by Ni for the Dry Reforming of Methane', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33: 2249-56.
- Huber, George W.; Iborra, Sara; Corma, Avelino. 2006. 'Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering', *Chemical Reviews*, 106: 4044-98.
- Hummers, William S.; Offeman, Richard E. 1958. 'Preparation of Graphitic Oxide', *Journal of the American Chemical Society*, 80: 1339-39.
- Iijima, Sumio. 1991. 'Helical microtubules of graphitic carbon', *Nature*, 354: 56-58.
- Iliopoulou, E. F.; Antonakou, E. V.; Karakouli, S. A.; Vasalos, I. A.; Lappas, A. A.; Triantafyllidis, K. S. 2007. 'Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts', *Chemical Engineering Journal*, 134: 51-57.
- Janampelli, Sagar; Darbha, Srinivas. 2019. 'Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils and Fatty Acids over Different Group VIII Metal Catalysts for Producing Biofuels', *Catalysis Surveys from Asia*, 23: 90-101.

- Jin, Wei; Santos, José Luis; Pastor-Perez, Laura; Gu, Sai; Centeno, Miguel Angel; Reina, Tomas Ramirez. 2019. 'Noble Metal Supported on Activated Carbon for "Hydrogen Free" HDO Reactions: Exploring Economically Advantageous Routes for Biomass Valorisation', *ChemCatChem*, 11: 4434-41.
- Jongerijs, Anna L.; Gosselink, Robert W.; Dijkstra, Jelmer; Bitter, Johannes H.; Bruijninx, Pieter C. A.; Weckhuysen, Bert M. 2013. 'Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol', *ChemCatChem*, 5: 2964-72.
- Jung, Young Mee; Shin, Hyeon Suk; Kim, Seung Bin; Noda, Isao. 2002. 'New Approach to Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. 1: Combination of Principal Component Analysis and Two-Dimensional Correlation Spectroscopy', *Applied Spectroscopy*, 56: 1562-67.
- Kay Lup, Andrew Ng; Abnisa, Faisal; Daud, Wan Mohd Ashri Wan; Aroua, Mohamed Kheireddine. 2017. 'A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds', *Applied Catalysis A: General*, 541: 87-106.
- Kim, Inho; Dwiatmoko, Adid Adep; Choi, Jae-Wook; Suh, Dong Jin; Jae, Jungho; Ha, Jeong-Myeong; Kim, Jae-Kon. 2017. 'Upgrading of sawdust pyrolysis oil to hydrocarbon fuels using tungstate-zirconia-supported Ru catalysts with less formation of cokes', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56: 74-81.
- Kim, Keun Soo; Zhao, Yue; Jang, Houk; Lee, Sang Yoon; Kim, Jong Min; Kim, Kwang S.; Ahn, Jong-Hyun; Kim, Philip; Choi, Jae-Young; Hong, Byung Hee. 2009. 'Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes', *Nature*, 457: 706-10.
- Kim, Seok Ki; Yoon, Dohyeon; Lee, Seung-Cheol; Kim, Jaehoon. 2015. 'Mo₂C/Graphene Nanocomposite As a Hydrodeoxygenation Catalyst for the Production of Diesel Range Hydrocarbons', *ACS Catalysis*, 5: 3292-303.
- Kim, Soosan; Kwon, Eilhann E.; Kim, Yong Tae; Jung, Sungyup; Kim, Hyung Ju; Huber, George W.; Lee, Jechan. 2019. 'Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts', *Green Chemistry*, 21: 3715-43.
- Klass, D.L. . 1998. 'Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals.', *Academic Press, San Diego*: 1-35.
- Kosynkin, Dmitry V.; Higginbotham, Amanda L.; Sinitskii, Alexander; Lomeda, Jay R.; Dimiev, Ayrat; Price, B. Katherine; Tour, James M. 2009. 'Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons', *Nature*, 458: 872-76.
- Kraus, George; Riley, Sean. 2012. 'A Large-Scale Synthesis of α -Olefins and α,ω -Dienes', *Synthesis*, 44: 3003-05.
- Kumar, Mukul; Ando, Yoshinori. 2010. 'Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10: 3739-58.
- Kundu, Shankhamala; Wang, Yuemin; Xia, Wei; Muhler, Martin. 2008. 'Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study', *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 16869-78.
- Laosiripojana, N.; Sutthisripok, W.; Assabumrungrat, S. 2005. 'Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation', *Chemical Engineering Journal*, 112: 13-22.
- Laurent, Etienne; Delmon, Bernard. 1994. 'Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide', *Applied Catalysis A: General*, 109: 97-115.
- Le Nôtre, Jérôme; Scott, Elinor L.; Franssen, Maurice C. R.; Sanders, Johan P. M. 2010. 'Selective preparation of terminal alkenes from aliphatic carboxylic acids by a palladium-catalysed decarbonylation-elimination reaction', *Tetrahedron Letters*, 51: 3712-15.
- Lee, Cho Rim; Yoon, Ji Sun; Suh, Young-Woong; Choi, Jae-Wook; Ha, Jeong-Myeong; Suh, Dong Jin; Park, Young-Kwon. 2012. 'Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol', *Catalysis Communications*, 17: 54-58.

- Lehto, Jani; Oasmaa, Anja; Solantausta, Yrjö; Kytö, Matti; Chiaramonti, David. 2014. 'Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass', *Applied Energy*, 116: 178-90.
- Lestari, Siswati; Mäki-Arvela, Päivi; Beltramini, Jorge; Lu, G. Q. Max; Murzin, Dmitry Yu. 2009. 'Transforming Triglycerides and Fatty Acids into Biofuels', *ChemSusChem*, 2: 1109-19.
- Levy, R. B.; Boudart, M. 1973. 'Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis', *Science*, 181: 547-49.
- Li, Guangci; Zhang, Feng; Chen, Lei; Zhang, Chuanhui; Huang, He; Li, Xuebing. 2015. 'Highly Selective Hydrodecarbonylation of Oleic Acid into n-Heptadecane over a Supported Nickel/Zinc Oxide–Alumina Catalyst', *ChemCatChem*, 7: 2646-53.
- Li, Rui Ma; Wenyue Hao; Xiaolei Ma; Ye Tian; Yongdan. 2014. 'Catalytic Ethanolysis of Kraft Lignin into High - Value Small - Molecular Chemicals over a Nanostructured α - Molybdenum Carbide Catalyst', *Angewandte Chemie*, 126: 7438-43.
- Li, Xiaoyun; Ma, Ding; Chen, Limin; Bao, Xinhe. 2007. 'Fabrication of molybdenum carbide catalysts over multi-walled carbon nanotubes by carbothermal hydrogen reduction', *Catalysis Letters*, 116: 63-69.
- Liang, Changhai; Ying, Pinliang; Li, Can. 2002. 'Nanostructured β -Mo₂C Prepared by Carbothermal Hydrogen Reduction on Ultrahigh Surface Area Carbon Material', *Chemistry of Materials*, 14: 3148-51.
- Liang, Pengliang; Gao, Haifeng; Yao, Zhiwei; Jia, Renren; Shi, Yan; Sun, Yue; Fan, Qi; Wang, Haiyan. 2017. 'Simple synthesis of ultrasmall β -Mo₂C and α -MoC_{1-x} nanoparticles and new insights into their catalytic mechanisms for dry reforming of methane', *Catalysis Science & Technology*, 7: 3312-24.
- Liu, Changcheng; Lin, Minggui; Fang, Kegong; Meng, Yan; Sun, Yuhuan. 2014a. 'Preparation of nanostructured molybdenum carbides for CO hydrogenation', *RSC Advances*, 4: 20948-54.
- Liu, Jingyue. 2017a. 'Catalysis by Supported Single Metal Atoms', *ACS Catalysis*, 7: 34-59.
- Liu, Shida; Wang, Haiyan; Smith, Kevin J.; Kim, Chang Soo. 2017b. 'Hydrodeoxygenation of 2-Methoxyphenol over Ru, Pd, and Mo₂C Catalysts Supported on Carbon', *Energy & Fuels*, 31: 6378-88.
- Liu, Yipu; Yu, Guangtao; Li, Guo-Dong; Sun, Yuanhui; Asefa, Tewodros; Chen, Wei; Zou, Xiaoxin. 2015. 'Coupling Mo₂C with Nitrogen-Rich Nanocarbon Leads to Efficient Hydrogen-Evolution Electrocatalytic Sites', *Angewandte Chemie International Edition*, 54: 10752-57.
- Liu, Yiyang; Kim, Kelly E.; Herbert, Myles B.; Fedorov, Alexey; Grubbs, Robert H.; Stoltz, Brian M. 2014b. 'Palladium-Catalyzed Decarbonylative Dehydration of Fatty Acids for the Production of Linear Alpha Olefins', *Advanced Synthesis & Catalysis*, 356: 130-36.
- Lobo, Luis Sousa. 2017. 'Nucleation and growth of carbon nanotubes and nanofibers: Mechanism and catalytic geometry control', *Carbon*, 114: 411-17.
- Long, D. A. 2004. 'Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. Price £135', *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: 905-05.
- Lopez-Ruiz, Juan A.; Davis, Robert J. 2014. 'Decarbonylation of heptanoic acid over carbon-supported platinum nanoparticles', *Green Chemistry*, 16: 683-94.
- Lopez-Ruiz, Juan A.; Pham, Hien N.; Datye, Abhaya K.; Davis, Robert J. 2015. 'Reactivity and stability of supported Pd nanoparticles during the liquid-phase and gas-phase decarbonylation of heptanoic acid', *Applied Catalysis A: General*, 504: 295-307.
- Lu, Mohong; Lu, Fanwei; Zhu, Jie; Li, Mingshi; Zhu, Jianjun; Shan, Yuhua. 2015. 'Hydrodeoxygenation of methyl stearate as a model compound over Mo₂C supported on mesoporous carbon', *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 115: 251-62.
- Machado, P. Serp; B. 2015. 'CHAPTER 7 Heterogeneous Catalysis on Nanostructured Carbon Material Supported Catalysts.' in, *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis* (The Royal Society of Chemistry).

- Majhi, Arakshita; Sharma, Y. K.; Bal, Rajaram; Behera, Babita; Kumar, Jagdish. 2013. 'Upgrading of bio-oils over PdO/Al₂O₃ catalyst and fractionation', *Fuel*, 107: 131-37.
- Martínez-Arias, A.; Gamarra, D.; Fernández-García, M.; Wang, X. Q.; Hanson, J. C.; Rodríguez, J. A. 2006. 'Comparative study on redox properties of nanosized CeO₂ and CuO/CeO₂ under CO/O₂', *Journal of Catalysis*, 240: 1-7.
- Martínez-Prieto, Luis M.; Puche, Marta; Cerezo-Navarrete, Christian; Chaudret, Bruno. 2019. 'Uniform Ru nanoparticles on N-doped graphene for selective hydrogenation of fatty acids to alcohols', *Journal of Catalysis*, 377: 429-37.
- Mata, Teresa M.; Martins, António A.; Caetano, Nidia S. 2010. 'Microalgae for biodiesel production and other applications: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 217-32.
- Mathioudakis, V.; Gerbens-Leenes, P. W.; Van der Meer, T. H.; Hoekstra, A. Y. 2017. 'The water footprint of second-generation bioenergy: A comparison of biomass feedstocks and conversion techniques', *Journal of Cleaner Production*, 148: 571-82.
- Melvin, Patrick R.; Balcells, David; Hazari, Nilay; Nova, Ainara. 2015. 'Understanding Precatalyst Activation in Cross-Coupling Reactions: Alcohol Facilitated Reduction from Pd(II) to Pd(0) in Precatalysts of the Type (η^3 -allyl)Pd(L)(Cl) and (η^3 -indenyl)Pd(L)(Cl)', *ACS Catalysis*, 5: 5596-606.
- Mikulec, Jozef; Cvengroš, Ján; Joríková, Ľudmila; Banič, Marek; Kleinová, Andrea. 2010. 'Second generation diesel fuel from renewable sources', *Journal of Cleaner Production*, 18: 917-26.
- Miller, Joseph A.; Nelson, Jeffrey A.; Byrne, Michael P. 1993. 'A highly catalytic and selective conversion of carboxylic acids to 1-alkenes of one less carbon atom', *The Journal of Organic Chemistry*, 58: 18-20.
- Mir, Rameez Ahmad; Sharma, Piyush; Pandey, Om Prakash. 2017. 'Thermal and structural studies of carbon coated Mo₂C synthesized via in-situ single step reduction-carburization', *Scientific Reports*, 7: 3518.
- Mohan, Dinesh; Pittman, Charles U.; Steele, Philip H. 2006. 'Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review', *Energy & Fuels*, 20: 848-89.
- Mol, J. C. 2004. 'Industrial applications of olefin metathesis', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213: 39-45.
- Moncada B, Jonathan; Aristizábal M, Valentina; Cardona A, Carlos A. 2016. 'Design strategies for sustainable biorefineries', *Biochemical Engineering Journal*, 116: 122-34.
- Mordenti, Delphine; Brodzki, Dominique; Djéga-Mariadassou, Gérald. 1998. 'New Synthesis of Mo₂C 14 nm in Average Size Supported on a High Specific Surface Area Carbon Material', *Journal of Solid State Chemistry*, 141: 114-20.
- Moreira, Rui; Ochoa, Elba; Pinilla, José; Portugal, António; Suelves, Isabel. 2018. 'Liquid-Phase Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Mo₂C Supported on Commercial CNF. Effects of Operating Conditions on Conversion and Product Selectivity', *Catalysts*, 8: 127.
- Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. 2011. 'A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels', *Applied Catalysis A: General*, 407: 1-19.
- Muzart, Jacques. 2009. 'On the behavior of amines in the presence of Pd⁰ and Pd^{II} species', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308: 15-24.
- Naik, S. N.; Goud, Vaibhav V.; Rout, Prasant K.; Dalai, Ajay K. 2010. 'Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 578-97.
- Napier, J. A.; Graham, I. A. 2010. 'Tailoring plant lipid composition: designer oilseeds come of age', *Curr Opin Plant Biol*, 13: 330-7.
- Nicholas, Christopher P. 2017. 'Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals', *Applied Catalysis A: General*, 543: 82-97.
- Nizami, A. S.; Rehan, M.; Waqas, M.; Naqvi, M.; Ouda, O. K. M.; Shahzad, K.; Miandad, R.; Khan, M. Z.; Syamsiro, M.; Ismail, I. M. I.; Pant, Deepak. 2017. 'Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries', *Bioresource Technology*, 241: 1101-17.

- Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. 2012. 'A roadmap for graphene', *Nature*, 490: 192-200.
- Ochoa, E.; Torres, D.; Moreira, R.; Pinilla, J. L.; Suelves, I. 2018. 'Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process', *Applied Catalysis B: Environmental*, 239: 463-74.
- Ojha, Kasinath; Saha, Soumen; Kolev, Hristo; Kumar, Bharat; Ganguli, Ashok K. 2016. 'Composites of graphene-Mo₂C rods: highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction', *Electrochimica Acta*, 193: 268-74.
- Olarte, Mariefel V.; Zacher, Alan H.; Padmaperuma, Asanga B.; Burton, Sarah D.; Job, Heather M.; Lemmon, Teresa L.; Swita, Marie S.; Rotness, Leslie J.; Neuenschwander, Gary N.; Frye, John G.; Elliott, Douglas C. 2016. 'Stabilization of Softwood-Derived Pyrolysis Oils for Continuous Bio-oil Hydroprocessing', *Topics in Catalysis*, 59: 55-64.
- Pan, Lin Feng; Li, Yu Hang; Yang, Shuang; Liu, Peng Fei; Yu, Ming Quan; Yang, Hua Gui. 2014. 'Molybdenum carbide stabilized on graphene with high electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction', *Chemical Communications*, 50: 13135-37.
- Pande, Maneesha; Bhaskarwar, Ashok N. 2012. 'Biomass Conversion to Energy.' in Chinnappan Baskar, Shikha Baskar and Ranjit S. Dhillon (eds.), *Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science* (Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg).
- Pielaszek, J.; Mierzwa, B.; Medjahdi, G.; Marêché, J. F.; Puricelli, S.; Celzard, A.; Furdin, G. 2005. 'Molybdenum carbide catalyst formation from precursors deposited on active carbons: XRD studies', *Applied Catalysis A: General*, 296: 232-37.
- Pinilla, J. L.; de Llobet, S.; Moliner, R.; Suelves, I. 2017. 'Ni-Co bimetallic catalysts for the simultaneous production of carbon nanofibres and syngas through biogas decomposition', *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 255-64.
- Pinilla, J. L.; Utrilla, R.; Lázaro, M. J.; Moliner, R.; Suelves, I.; García, A. B. 2011. 'Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor', *Fuel Processing Technology*, 92: 1480-88.
- Pinilla, J. L.; Utrilla, R.; Lázaro, M. J.; Suelves, I.; Moliner, R.; Palacios, J. M. 2009. 'A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 8016-22.
- Pirone, Simone Ansaloni; Nunzio Russo; Raffaele. 2017. 'Hydrodeoxygenation of guaiacol over molybdenum-based catalysts: The effect of support and the nature of the active site', *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95: 1730-44.
- Qin, Yu; Chen, Ping; Duan, Jinzhao; Han, Junxing; Lou, Hui; Zheng, Xiaoming; Hong, Haiping. 2013. 'Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils', *RSC Advances*, 3: 17485-91.
- Qin, Yu; He, Lili; Duan, Jinzhao; Chen, Ping; Lou, Hui; Zheng, Xiaoming; Hong, Haiping. 2014. 'Carbon-Supported Molybdenum-Based Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Maize Oil', *ChemCatChem*, 6: 2698-705.
- R.W.G, Wyckoff. 1963. *Crystal Structures I* (Interscience Publishers: New York).
- Raikwar, Deepak; Munagala, Meghana; Majumdar, Saptarshi; Shee, Debaprasad. 2018. 'Hydrodeoxygenation of guaiacol over Mo, W and Ta modified supported nickel catalysts', *Catalysis Today*.
- Rivera-Cárcamo, Camila; Serp, Philippe. 2018. 'Single Atom Catalysts on Carbon-Based Materials', *ChemCatChem*, 10: 5058-91.
- Rogers, K. A.; Zheng, Y. 2016. 'Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights', *ChemSusChem*, 9: 1750-72.
- Roldugina, E. A.; Naranov, E. R.; Maximov, A. L.; Karakhanov, E. A. 2018. 'Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts', *Applied Catalysis A: General*, 553: 24-35.

- Romero, Alberto; Nieto-Márquez, Antonio; Alonso, Esther. 2017. 'Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol', *Applied Catalysis A: General*, 529: 49-59.
- Roser, H. Richie; M. 2017. 'Fossil Fuels ', Our Worl in Data. <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>.
- Saidi, Majid; Samimi, Fereshteh; Karimpourfard, Dornaz; Nimmanwudipong, Tarit; Gates, Bruce C.; Rahimpour, Mohammad Reza. 2014. 'Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation', *Energy & Environmental Science*, 7: 103-29.
- Sánchez, María A; Torres, Gerardo C; Mazzieri, Vanina A; Pieck, Carlos L. 2017. 'Selective hydrogenation of fatty acids and methyl esters of fatty acids to obtain fatty alcohols—a review', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92: 27-42.
- Santillan-Jimenez, Eduardo; Crocker, Mark. 2012. 'Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87: 1041-50.
- Santillan-Jimenez, Eduardo; Perdu, Maxime; Pace, Robert; Morgan, Tonya; Crocker, Mark. 2015. 'Activated Carbon, Carbon Nanofiber and Carbon Nanotube Supported Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol', *Catalysts*, 5: 424.
- Santra, P. K.; Sagar, Priyanka. 2003. 'Dihydrogen reduction of nitroaromatics, alkenes, alkynes using Pd(II) complexes both in normal and high pressure conditions', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 197: 37-50.
- Sebos, I.; Matsoukas, A.; Apostolopoulos, V.; Papayannakos, N. 2009. 'Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel', *Fuel*, 88: 145-49.
- Sepúlveda - Escribano, Francisco Rodríguez - Reinoso; Antonio. 2008. 'Carbon as Catalyst Support.' in, *Carbon Materials for Catalysis*.
- Serp, Philippe; Castillejos, Eva. 2010. 'Catalysis in Carbon Nanotubes', *ChemCatChem*, 2: 41-47.
- Serp, Philippe; Machado, Bruno. 2015. 'CHAPTER 2 Classification, Structure and Bulk Properties of Nanostructured Carbon Materials.' in, *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis* (The Royal Society of Chemistry).
- Shi, Chuan; Zhang, Anjie; Li, Xiaosong; Zhang, Shaohua; Zhu, Aimin; Ma, Yufei; Au, Chaktong. 2012. 'Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming', *Applied Catalysis A: General*, 431-432: 164-70.
- Snoeck, J. W.; Froment, G. F.; Fowles, M. 1997. 'Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst', *Journal of Catalysis*, 169: 250-62.
- Solarte, C.A. Cardona; V. Aristizábal; J.C. 2016. 'Improvement of palm oil production for food industry through biorefinery concept', *Advances in Chemistry Research. Volume*, 32: 37-72.
- Sotelo-Boyás, Rogelio, Yanyong Liu, and Tomoaki Minowa. 2011. 'Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 2791-99.
- Souza Macedo, Luana; Oliveira, Ricardo R.; van Haasterecht, Tomas; Teixeira da Silva, Victor; Bitter, Harry. 2019. 'Influence of synthesis method on molybdenum carbide crystal structure and catalytic performance in stearic acid hydrodeoxygenation', *Applied Catalysis B: Environmental*, 241: 81-88.
- Souza Macedo, Luana; Stellwagen, Daniel R.; Teixeira da Silva, Victor; Bitter, Johannes H. 2015. 'Stability of Transition-metal Carbides in Liquid Phase Reactions Relevant for Biomass-Based Conversion', *ChemCatChem*, 7: 2816-23.
- Srinivasan, Radhakrishnan; Chavillon, Benoit; Doussier-Brochard, Charlotte; Cario, Laurent; Paris, Michael; Gautron, Eric; Deniard, Philippe; Odobel, Fabrice; Jobic, Stéphane. 2008. 'Tuning the size and color of the p-type wide band gap delafossite semiconductor CuGaO₂ with ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis', *Journal of Materials Chemistry*, 18: 5647-53.

- Stellwagen, Daniel R.; Bitter, Johannes H. 2015. 'Structure-performance relations of molybdenum- and tungsten carbide catalysts for deoxygenation', *Green Chemistry*, 17: 582-93.
- Su-Ping, Zhang. 2003. 'Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass', *Energy Sources*, 25: 57-65.
- Tang, Yu; Li, Wenzhu; Jiao, Lixin; Li, Feng; Yang, Yuanyuan; Wang, Xiang; Gao, Wenbin; Li, Rong. 2017. 'Mo₂C-Ni-modified nitrogen-doped carbon nanofiber toward efficient hydrogen evolution reaction', *New Journal of Chemistry*, 41: 12956-61.
- Tiwari, Santosh K.; Sahoo, Sumanta; Wang, Nannan; Huczko, Andrzej. 2020. 'Graphene research and their outputs: Status and prospect', *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5: 10-29.
- Torres, D.; Pinilla, J. L.; Moliner, R.; Suelves, I. 2015. 'On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes', *Carbon*, 81: 405-17.
- Torres, D.; Pinilla, J. L.; Suelves, I. 2017. 'Unzipping of multi-wall carbon nanotubes with different diameter distributions: Effect on few-layer graphene oxide obtention', *Applied Surface Science*, 424: 101-10.
- Tozlu, Alperen; Özahi, Emrah; Abuşoğlu, Ayşegül. 2016. 'Waste to energy technologies for municipal solid waste management in Gaziantep', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54: 809-15.
- Triantafyllidis, Kostas S.; Iliopoulou, Eleni F.; Antonakou, Eleni V.; Lappas, Angelos A.; Wang, Hui; Pinnavaia, Thomas J. 2007. 'Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis', *Microporous and Mesoporous Materials*, 99: 132-39.
- Trucano, Peter; Chen, Ruey. 1975. 'Structure of graphite by neutron diffraction', *Nature*, 258: 136.
- Union, European. 2018. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_18_6545.
- van der Klis, Frits; Le Nôtre, Jérôme; Blaauw, Rolf; van Haveren, Jacco; van Es, Daan S. 2012. 'Renewable linear alpha olefins by selective ethenolysis of decarboxylated unsaturated fatty acids', *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114: 911-18.
- Volpe, Leo; Boudart, M. 1985. 'Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides', *Journal of Solid State Chemistry*, 59: 348-56.
- Wang, Haiyan; Liu, Shida; Liu, Bing; Montes, Vicente; Hill, Josephine M.; Smith, Kevin J. 2018. 'Carbon and Mo transformations during the synthesis of mesoporous Mo₂C/carbon catalysts by carbothermal hydrogen reduction', *Journal of Solid State Chemistry*, 258: 818-24.
- Wang, Haiyan; Liu, Shida; Smith, Kevin J. 2016a. 'Synthesis and Hydrodeoxygenation Activity of Carbon Supported Molybdenum Carbide and Oxycarbide Catalysts', *Energy & Fuels*, 30: 6039-49.
- Wang, Sinong; Liao, Lei; Shi, Zhangping; Xiao, Jingjing; Gao, Qingsheng; Zhang, Yahong; Liu, Baohong; Tang, Yi. 2016b. 'Mo₂C/Reduced-Graphene-Oxide Nanocomposite: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction', *ChemElectroChem*, 3: 2110-15.
- Wang, Wei-yan; Yang, Yun-quan; Luo, He-an; Liu, Wen-ying. 2010. 'Effect of additive (Co, La) for Ni-Mo-B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties', *Catalysis Communications*, 11: 803-07.
- Wepasnick, Kevin A.; Smith, Billy A.; Bitter, Julie L.; Howard Fairbrother, D. 2010. 'Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396: 1003-14.
- Wick, Peter; Louw-Gaume, Anna E.; Kucki, Melanie; Krug, Harald F.; Kostarelos, Kostas; Fadeel, Bengt; Dawson, Kenneth A.; Salvati, Anna; Vázquez, Ester; Ballerini, Laura; Tretiach, Mauro; Benfenati, Fabio; Flahaut, Emmanuel; Gauthier, Laury; Prato, Maurizio; Bianco, Alberto. 2014. 'Classification Framework for Graphene-Based Materials', *Angewandte Chemie International Edition*, 53: 7714-18.

- Wildschut, Jelle; Mahfud, Farchad H.; Venderbosch, Robbie H.; Heeres, Hero J. 2009. 'Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48: 10324-34.
- Wu, Jishan; Pisula, Wojciech; Müllen, Klaus. 2007. 'Graphenes as Potential Material for Electronics', *Chemical Reviews*, 107: 718-47.
- Xiang, Minglin; Li, Debao; Xiao, Haicheng; Zhang, Jianli; Qi, Huijie; Li, Wenhui; Zhong, Bing; Sun, Yuhua. 2008. 'Synthesis of higher alcohols from syngas over Fischer–Tropsch elements modified K/ β -Mo₂C catalysts', *Fuel*, 87: 599-603.
- Xiao, Tiancun; Hanif, Ahmad; York, Andrew P. E.; Sloan, Jeremy; Green, Malcolm L. H. 2002. 'Study on preparation of high surface area tungsten carbides and phase transition during the carburisation', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4: 3522-29.
- Xu, Wenqian; Ramirez, Pedro J.; Stacchiola, Dari; Rodriguez, José A. 2014. 'Synthesis of α -MoC_{1-x} and β -MoC_y Catalysts for CO₂ Hydrogenation by Thermal Carburization of Mo-oxide in Hydrocarbon and Hydrogen Mixtures', *Catalysis Letters*, 144: 1418-24.
- Yamaura, K.; Huang, Q.; Takayama-Muromachi, E. 2008. 'Superconductivity and structure of η -Mo₃C₂', *Physica C: Superconductivity*, 468: 1135-37.
- Yang, F. Q.; Feng, K.; Zhao, J.; Li, S. P. 2009. 'Analysis of sterols and fatty acids in natural and cultured Cordyceps by one-step derivatization followed with gas chromatography–mass spectrometry', *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 49: 1172-78.
- Zhang, Chi; Chen, Lifang; Cheng, Hongye; Zhu, Xuedong; Qi, Zhiwen. 2016. 'Atomically dispersed Pd catalysts for the selective hydrogenation of succinic acid to γ -butyrolactone', *Catalysis Today*, 276: 55-61.
- Zhang, Xu; Jordan, Frank; Szostak, Michal. 2018. 'Transition-metal-catalyzed decarbonylation of carboxylic acids to olefins: exploiting acyl C–O activation for the production of high value products', *Organic Chemistry Frontiers*, 5: 2515-21.
- Zhou, Jing-Hong; Sui, Zhi-Jun; Zhu, Jun; Li, Ping; Chen, De; Dai, Ying-Chun; Yuan, Wei-Kang. 2007. 'Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR', *Carbon*, 45: 785-96.
- Zhou, Yong; Bao, Qiaoliang; Tang, Lena Ai Ling; Zhong, Yulin; Loh, Kian Ping. 2009. 'Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties', *Chemistry of Materials*, 21: 2950-56.

ARTÍCULOS DEL COMPENDIO



A continuación, se van a enumerar los artículos publicados en revistas indexadas en el *Journal of Citation Report*, así como otras publicaciones en revisión.

[I] Ochoa, E., Torres, D., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Nanostructured Carbon Material Effect on the Synthesis of Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Guaiacol Hydrodeoxygenation. *Energies* (13), 5, 1189. **2020**. Area: Energy and fuel science, factor de impacto: 2,702

<https://doi:10.3390/en13051189>

[II] Ochoa, E., Torres, D., Moreira, R., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process. *Applied Catalysis B: Environmental* (239) 463-474. **2018**. Area: Chemical Engineering, factor de impacto: 16,683

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.043>

[III] Ochoa, E., Torres, D., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Influence of carburization time on the activity of Mo₂C/CNF catalysts for the HDO of guaiacol. *Catalysis Today* (357) 24-247. **2019**. Area: Chemical Engineering, factor de impacto: 5,825

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030>

[IV] E Ochoa, E., Torres, D., Pinilla, J. L. y Suelves, I. Hydrothermal synthesis of carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation. En revision

[V] Remón, J., Ochoa, E., Foguet, C., Pinilla, J.L. y Suelves, I. Towards a sustainable bio-fuels production from lignocellulosic bio-oils: Influence of operating conditions on the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst. *Fuel Processing Technology* (191) 11-120, **2019**. Area: Chemical Engineering, factor de impacto: 4,982

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.008>

[VI] Stearic Acid deoxygenation over Mo₂C/CNF doped with CeO₂. En preparación.

[VII] Ochoa E., Henao W., Fuertes S., Torres D., van Haasterecht T., Scott E., Bitter H., Pinilla J.L. y Suelves I. Synthesis and characterization of atomically dispersed palladium on carbon nanofibers catalysts for the selective decarbonylation of stearic acid to the 1-heptadecene α -olefin. *Catalysis Science and Technology* (10) 9, 2970-2985, **2020**. Area: Chemistry, Physical Science, factor de impacto: 5,721



<https://doi:10.1039/D0CY00322K>

ARTÍCULO I



Article

Nanostructured Carbon Material Effect on the Synthesis of Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Guaiacol Hydrodeoxygenation

Elba Ochoa, Daniel Torres , José Luis Pinilla *  and Isabel Suelves

Instituto de Carboquímica, CSIC, C/Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain; eochoa@icb.csic.es (E.O.); dtorres@icb.csic.es (D.T.); isuelves@icb.csic.es (I.S.)

* Correspondence: jlpinilla@icb.csic.es; Tel.: +34-976-733-977

Received: 15 January 2020; Accepted: 3 March 2020; Published: 5 March 2020



Abstract: The impact of using different nanostructured carbon materials (carbon nanofibers, carbon nanotubes, graphene oxide and activated carbon) as a support for Mo₂C-based catalysts on the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol was studied. To optimise the catalyst preparation by carbothermal hydrogen reduction (CHR), a thermogravimetric study was conducted to select the optimum CHR temperature for each carbon material, considering both the crystal size of the resulting β-Mo₂C particles and the extent of the support gasification. Subsequently, catalysts were prepared in a fixed bed reactor at the optimum temperature. Catalyst characterization evidenced the differences in the catalyst morphology as compared to those prepared in the thermogravimetric study. The HDO results demonstrated that the carbon nanofiber-based catalyst was the one with the best catalytic performance. This behaviour was attributed to the high thermal stability of this support, which prevented its gasification and promoted a good evolution of the crystal size of Mo species. This catalyst exhibited well-dispersed β-Mo₂C nanoparticles of ca. 11 nm. On the contrary, the other supports suffered from severe gasification (60–70% wt. loss), which resulted in poorer HDO efficiency catalysts regardless of the β-Mo₂C crystal size. This exhibited the importance of the carbon support stability in Mo₂C-based catalysts prepared by CHR.

Keywords: Mo₂C catalysts; nanostructured carbon materials; hydrodeoxygenation of guaiacol; carbothermal hydrogen reduction

1. Introduction

Since the development in 1985 by Boudart et al. of high specific surface area carbides and nitrides by temperature-programmed reduction [1], several authors have synthesised Mo₂C catalysts by this method using hydrocarbon/hydrogen mixtures [2–8]. Alternatively, for carbon-supported Mo₂C catalysts, the carbothermal hydrogen reduction (CHR) method may transform Mo oxides into hexagonal-close-packed carbides (β-Mo₂C) at relatively moderate temperatures (<800 °C) using pure hydrogen [9–14]. CHR has attracted scientific attention due to the fact that it might avoid carbide contamination by polymeric carbon deposition on the active sites when hydrocarbons are used as a carbon source [15]. Besides, the use of milder temperature conditions may mitigate the low specific surface area obtained due to the partial destruction of the support [16]. Nevertheless, several parameters are involved in the resulting crystallographic and morphological characteristics of the Mo₂C phase, such as carburization temperature, heating rate, carburization time, Mo precursor, Mo content and the nature of the carbon support [11,12,14,17–19].

The carbon support, besides being the carbon source in CHR, is regarded as one of the best choices as a support in biomass-based liquid phase reactions [15,20–24], with the high efficiency in oxygen

removal minimizing the H₂ consumption [25]. Thus, these materials have been widely studied both in the CHR and as catalyst support. Mordenti et al. studied Mo₂C formation from activated carbon (AC) in CHR at 700 °C, showing complete carburization which led to Mo₂C crystals of 14 nm on average. In addition, the authors observed an increase of the metal loading and a depletion of the specific surface area after CHR due to gasification [9]. Pielaszek et al. compared the use of two different ACs (NC100 and carbon monolith from expanded graphite) in the formation of Mo₂C by CHR at temperatures up to 700 °C [26]: for the former support, at 700 °C, the authors observed the formation of hexagonal close packing Mo₂C crystals smaller than 10 nm; for the latter, this crystal formation took place at lower temperatures (450 °C). The monolith also showed a Mo metal signal in some cases. Additionally, the authors explored different carburization times (1 h and 108 h) for this support at relatively low temperatures 450–600 °C. Longer times led to a slight increase of the crystal size in contrast to the relative high increase obtained in the Mo metal phase. Liang et al. [10] used a high surface area carbon obtained from petroleum coke as the support of a Mo catalyst with 10% Mo content by CHR. They obtained 6 nm Mo₂C crystals at 700 °C; this was accompanied with a surface area depletion from 3234 m²/g to 2341 m²/g [10]. Wang et al. [12] used a similar petcoke with 10%Mo; in contrast, they determined 750 °C to be the optimum carburization temperature to obtain a mesoporous catalyst without suffering Mo₂C sintering and support collapse. In turn, they extended the carburization time for 90 min, provoking an enlargement of the Mo₂C crystal and an increase on the mesoporous volume. This resulted in a higher catalytic activity in 4-methyl phenol hydrodeoxygenation (HDO) [12]. In order to determine the carburization temperature effect in CHR using an activated charcoal, Wang et al. prepared Mo₂C/AC catalysts varying the CHR temperature from 600 °C to 800 °C. They concluded that an increase in temperature led to a higher crystallization degree and less oxygen in the intermediate MoO_xC_y species commonly obtained in the carburization process. However, an overpass at 700 °C resulted in a metallic agglomeration, which diminished the catalytic activity in the HDO of 4 methyl phenol [11]. He et al. studied the effect of Mo loading (10 wt.%, 20 wt.%, 30 wt.%, 50 wt.% and 80 wt.%) on raw AC activated with HNO₃ on the CHR at 700 °C. Higher Mo loading resulted in a decrease of the BET surface area and total volume pore due to the partial destruction of the support and in turn resulted in larger Mo₂C crystals and agglomerations [27]. They tested these catalysts in the vanillin HDO, concluding that the optimum Mo loading was 20 wt.% due to a good balance between the Mo content and the absence of particle agglomeration [27].

Nanofilamentous supports such as carbon nanofibers (CNF) and nanotubes (CNT) were also studied in CHR. For CNT, Frank et al. evaluated the CHR conditions (gas flow, heating rate and Mo loading), and they noticed that the defects of the CNT structure were crucial in the Mo_xC crystal formation, which led to a highly active catalyst in the steam reforming of methanol (SRM) [28]. Subsequently, aiming to enhance the Mo₂C/CNT properties in this reaction, they modified the CNT surface with heteroatoms (O, N and S). The performed functionalization affected the final nature of the Mo₂C nanoparticles and, in particular, N-doped CNT increased the Mo dispersion and the catalytic activity [29]. For the same purpose, Barthos et al. transformed the Mo precursor (ammonium heptamolybdate) into MoO₃ prior to CHR and used the resulting Mo₂C/CNT as a catalyst for SRM. In the preparation, they observed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) the appearance of Mo₂C at 500 °C and the complete transformation of MoO₃ to Mo₂C at 700 °C [30]. Li et al. studied the CHR process using CNT (as-received and nitric-treated) at four different carburization temperatures ranging from 500 °C to 700 °C; Mo₂C formation was observed at a relatively low temperature of 580 °C for both supports. However, the nitric treatment prevented the metallic agglomerations and the destruction of the support after the process even if the CHR was conducted at high temperatures [31]. Although some works have been undertaken using CNF as a catalytic support of Mo₂C nanoparticles [20,23] most of them have been based on carbothermal reduction using N₂, and only a few have focused on CHR. With regard to flowing N₂, Stellwagen and Bitter compared the catalytic activity of CNF-supported W and Mo carbide catalysts in the deoxygenation of stearic acid and related intermediates. An apolar CNF treated with HCl and a polar CNF functionalised with HNO₃ were prepared and used as the supports.

The catalyst prepared on the apolar support showed larger crystals compared to the oxidised CNF, which was more stable due to its higher resistance against the metal oxidation [32]. With regard to flowing H_2 , Moreira et al. prepared Mo_2C supported on commercial CNF at 750 °C and subsequently used this in the HDO of guaiacol under different operating conditions. They reported the possibility of suffering etching during the CHR when this support is used [33].

The effect of different carbon supports on the formation of Mo_2C during CHR needs to be further studied. Santillana et al. tested three carbon supports (AC, CNT and CNF) with 7.5 Mo wt.% or 20 Mo wt.% in diluted 10% H_2/He at 1000 °C in the HDO of guaiacol. For Mo_2C/AC , only an amorphous Mo phase was observed, in contrast to Mo_2C/MoC crystalline particles for the filamentous carbon. Indeed, due to the well-dispersed Mo_2C nanoparticles on CNF, this catalyst showed the highest selectivity to phenol and catalytic activity at 350 °C [24]. In two different works, Qin et al. compared several carbon supports: AC, CNF, CNT carburised at 700 °C [21]; and AC, graphite, fullerenes and reduced graphene oxide (RGO) carburised at 500–700 °C in CHR [34]. The work optimised the Mo_2C loading in 20 wt.% and compared the three supports in the HDO of methyl palmitate. In this reaction, all the catalysts showed a similar conversion, even though the Mo_2C/CNT showed different product distribution compared to Mo_2C/CNF and Mo_2C/AC . The latter work was focused on the Mo_2C formation in CHR at ranging temperatures of 500–700 °C and their catalytic activity in the HDO of maize oil. Particularly, the catalyst prepared on RGO by means of oxidation and a reduced method showed the highest catalytic activity, enhanced by the active sites and Mo_2C particle size. These authors attributed a catalytic behaviour comparable to noble metal catalysts to the Mo_2C -based catalyst due to C insertion into the Mo lattice, which shows that the d-electron density of the states of the early transition metal becomes higher at the Fermi level [35].

In addition, when Mo_2C is prepared by CHR using carbon materials as a support, the formation of coke on the surface of the catalysts, typically associated with the use of hydrocarbons in the carburization step, is avoided [28]. Normally, Mo_2C supported in metal oxides (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 or Al_2O_3) prepared by temperature programmed reduction with hydrocarbons shows deactivation problems due to coke deposition, resulting in a low specific surface area and low stability, and thus low catalytic activity [14].

As described in this brief introduction, CHR is a complex process in which the carbon source is one of the key factors. Depending on the nature of the carbon structure, the CHR conditions may not necessarily remain the same. Therefore, in order to compare the influence of carbon as a Mo_2C support, it is mandatory to determinate the most suitable CHR conditions individually in order to simultaneously preserve the physicochemical properties of the support and achieve well-developed Mo_2C crystal formation. The successful development of carbon-supported Mo_2C catalysts may pave the way for the deployment of HDO technologies, which is of utmost importance to effectively producing high value-added products from biomass resources.

In this work, differently nanostructured carbon nanomaterials (CNF, CNT, RGO and a commercial AC) were used as Mo_2C supports. Within the framework described above for the CHR, it is of utmost importance to carefully select the CHR condition since each carbon support shows its inherent properties in the carburization of Mo, resulting in different β - Mo_2C crystal sizes and affecting considerably the final textural properties of the catalyst. Thus, prior to the carburization process, Mo-impregnated supports were subjected to a thermogravimetric study mimicking the CHR conditions, followed by the characterization by X-ray diffraction of the resulting catalysts. The objective was to determine the optimal CHR temperature, aiming to preserve the support and achieve a well-developed β - Mo_2C crystal structure. Once the carburization temperatures were selected for each support, the catalyst was prepared by CHR in a fixed bed reactor. Subsequently, its catalytic activity was tested in the HDO of guaiacol at relatively mild conditions (300 °C, 20 H_2 bar and 2 h). The guaiacol molecule is widely used as an aromatic model compound of fast pyrolysis oil [36–38]. The catalysts were compared regarding their guaiacol conversion, product distribution and selectivities, and oxygen removal efficiency.

2. Materials and Methods

2.1. Synthesis of Nanostructured Carbon Materials

Carbon nanofibers were produced in a rotatory bed reactor by CH₄:CO₂ (50:50 vol.%) catalytic decomposition at 650 °C using a Ni-Co/Al₂O₃ catalyst (33.5:33.5:33 molar%). This material was purified with concentrated HCl at 60 °C for 4 h and under mild sonication. After that, the solid was filtered, rinsed with distillate water until a pH of 7 was reached and dried overnight at 60 °C. Subsequently, an oxidation stage was performed with concentrated HNO₃ at boiling point for 1 h and under reflux. After oxidation, the product was filtered, washed and dried as in the previous purification stage. These purified and oxidised carbon nanofibers are referred to as CNF in the manuscript. More details of this synthesis can be found in previous works [18,19].

CNTs were produced by the decomposition of a methane-rich stream (H₂ = 10 L/h; CH₄ = 48 L/h; N₂ = 38 L/h) in a rotatory bed reactor, as elsewhere described [39]. Fe-Mo/MgO (7.5:1.5:91.0 molar %) prepared by co-precipitation was used as a catalyst at 900 °C and for 30 min. The synthesis of these catalysts and the procedures of CNT growth are described elsewhere [40,41]. Additionally, CNTs were purified and oxidised as previously described for CNF.

RGO was synthesised by the chemical unzipping of CNT using a modification of Hummers' method [42] and subsequent hydrothermal reduction. In this case, CNTs were produced in the rotatory bed reactor with a massive Fe-based catalyst, as described in [42]. Aiming to remove the high oxygen content obtained after Hummers' method, the graphene oxide was reduced hydrothermally at 180 °C and for 6 h in an autoclave reactor [43]. After reduction, RGO was dried overnight at 60 °C.

Commercial activated carbon (NORIT C GRAN, CABOT), designed as AC, was used as received. This material was ground in a mortar, and no further treatments were performed. All these carbon materials were grouped under the acronym NCM (nanostructured carbon material).

2.2. Mo Precursor Impregnation and Carbothermal Hydrogen Reduction

Mo was incorporated on the NCM by incipient wetness impregnation using an (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O aqueous solution (AHM) [18] in order to obtain a Mo content of 10 wt.% after drying (10.6 wt.% of Mo after the transformation of AHM into Mo₂C in CHR process). These materials were labelled as AHM/NCM (where NCM refers to CNF, CNT, RGO or AC). Although the temperature program used in the CHR was established in previous works for CNF-supported catalysts [18,19], the CHR temperature was initially optimised for the different carbon supports by using a thermobalance coupled with a mass spectrometer (TG-MS) (NETZSCH TG 209 F1 Libra[®] thermobalance coupled to a MICROMERITICS AutoChem[™] II 2920 mass spectrometer), where the reduction process was simulated followed by the structural analysis of the resulting catalysts (labelled as Mo₂C/NCM) by X-ray diffraction (XRD). The impregnated NCM was introduced in the thermobalance and carboreduced for 2 h at temperatures ranging from 650 °C to 800 °C, using H₂/Ar (10/90 vol./vol.) as reduction gas and with a temperature ramp of 10 °C/min.

Once the carburization temperature for each support was selected, the CHR of each AHM/NCM was carried out in a fixed-bed tubular quartz reactor using 2.0 g of the sample, 100 mL/min of pure H₂ and atmospheric pressure. The carboreduction program consisted of three steps: fast heating to 350 °C at 10 °C/min, slow heating to the optimal temperature at 1 °C/min [18], and an isothermal period of 1 h at this temperature. Subsequently, the reactor was cooled down under an N₂ atmosphere, and the catalysts were passivated with an O₂/N₂ (1/99 vol./vol.) mixture using a flow rate of 24 mL/min at 25 °C for 2 h. The carboreduced catalysts (reduced to their optimal temperatures) were named as Mo₂C/NCM and used in the HDO of guaiacol.

2.3. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol Using Mo₂C/NCM

The catalytic tests were conducted in an autoclave reactor at 300 °C and 20 bar of H₂ (at room temperature). In a typical run, 1.2 mL of guaiacol was dissolved in 40 mL of n-decane and introduced

in the reactor with 0.2 g of catalyst. This mixture was heated to 300 °C at 10 °C/min under soft stirring (300 rpm) to minimize the contact. Once the operating temperature was reached, the reaction was performed for 2 h under vigorous stirring (1000 rpm). The liquid products were filtered and analysed by Gas Chromatography with a Flame Ionization Detector (GC-FID) as in previous works [18].

Briefly, the guaiacol conversion, HDO ratio (parameter which allows comparing the oxygen proportion in the products), specific product yield (SPY) and mass balance were calculated as follows:

$$\text{Conversion (\%)} = (\text{mol of guaiacol in feed} - \text{mol of guaiacol in the product}) / \text{mol of guaiacol in feed} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{HDO ratio (\%)} = (\text{mol of O in feed} - \text{mol of O in the product}) / \text{mol of O in feed} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Mass balance (\%)} = (\text{mass of products} + \text{mass of unreacted guaiacol}) / \text{mass of guaiacol in feed} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{SPY (wt.\%)} = (\text{mass of product} / \text{mass of Mo in the catalyst}) \times 100 \quad (4)$$

2.4. Characterization of NCM and Mo₂C/NCM Catalysts

The physical properties of the carbon supports were determined by means of Micrometrics ASAP2020 equipment. Through the 77 K N₂ physisorption, the specific surface area according to the BET method (SBET) and the total pore volume (V_t) at a relative pressure of P/P₀ > 0.971 were calculated. Additionally, for RGO, CO₂ physisorption at 273 K was performed in order to determine the micropore surface area by the Dubinin–Radushkevich equation. The residual catalyst of the prepared support and the metallic impurities of AC were determined by thermo-gravimetric analysis by flowing 50 mL/min of air and heating the NCM to 1000 °C at 10 °C/min; the mass loss was recorded in a TG 209 F1 Libra (NETZSCH®). The textural properties of the prepared NCM were observed by transmission electron microscopy (TEM), supporting the NCM in copper grids covered with a lacey amorphous carbon film. TEM images were captured using a JELO-2000 FXII microscope operating at 200 KeV for CNF; for AC, CNT and RGO, a Tecnai F30 (FEI) at 300 KeV was employed. For the identification and size determination of the crystal phases, a DIFRAC PLUS EVA 8.0 diffractometer was used. The identification of the crystal phases was determined by TOPAS software using Rietveld refinement, while the phase identification was realised according to the EVA software package with the International Centre for Diffraction Data database.

The sample scanning was performed at 2θ = 20°–80° by 0.02°/s by means of a Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer equipped with Ni-filtered CuKα radiation and a secondary graphite monochromator. The catalyst surface was determined by an ESCAPlus (OMICRON) spectrometer under a <5 × 10^{−9} Torr vacuum and analysed using CASA XPS software applying a Shirley-type background. The emitted radiation was generated by a hemispherical electron energy analyser, an X-ray at 225 W (15 mA and 15 KV) and a non-monochromatised MgAlα. In order to determine the metallic final composition, the catalyst was treated following the sodium peroxide fusion procedure prior to introduction in a Spectroblue (AMETEK) inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES). To obtain the high-angle annular dark field (HAADF) images, the samples were deposited in amorphous carbon-coated copper grids and introduced into a Tecnai F30 (FEI) at 300 KeV using the scanning transmission electron microscope (STEM) mode. The STEM mode allows the use of a coupled energy-dispersive X-ray spectroscope (EDX) for in situ chemical composition analysis.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of NCM

The morphological appearance of the supports was observed by TEM, as shown in Figure 1. CNF showed a graphite stacking in the form of a fishbone-type nanofilament, with an inner hollow core of around 6 nm in diameter and an average outer diameter of 20–30 nm (Figure 1a,b). CNT showed narrower diameters (10–15 nm) with a regular stacking of 8–20 concentric layers (Figure 1c–d). RGO was

composed by agglomerates of wrinkled sheets of 4–6 layers (Figure 1e–f). The commercial AC consisted of spherical aggregates composed of randomly aligned small graphite crystallites (Figure 1g–h).

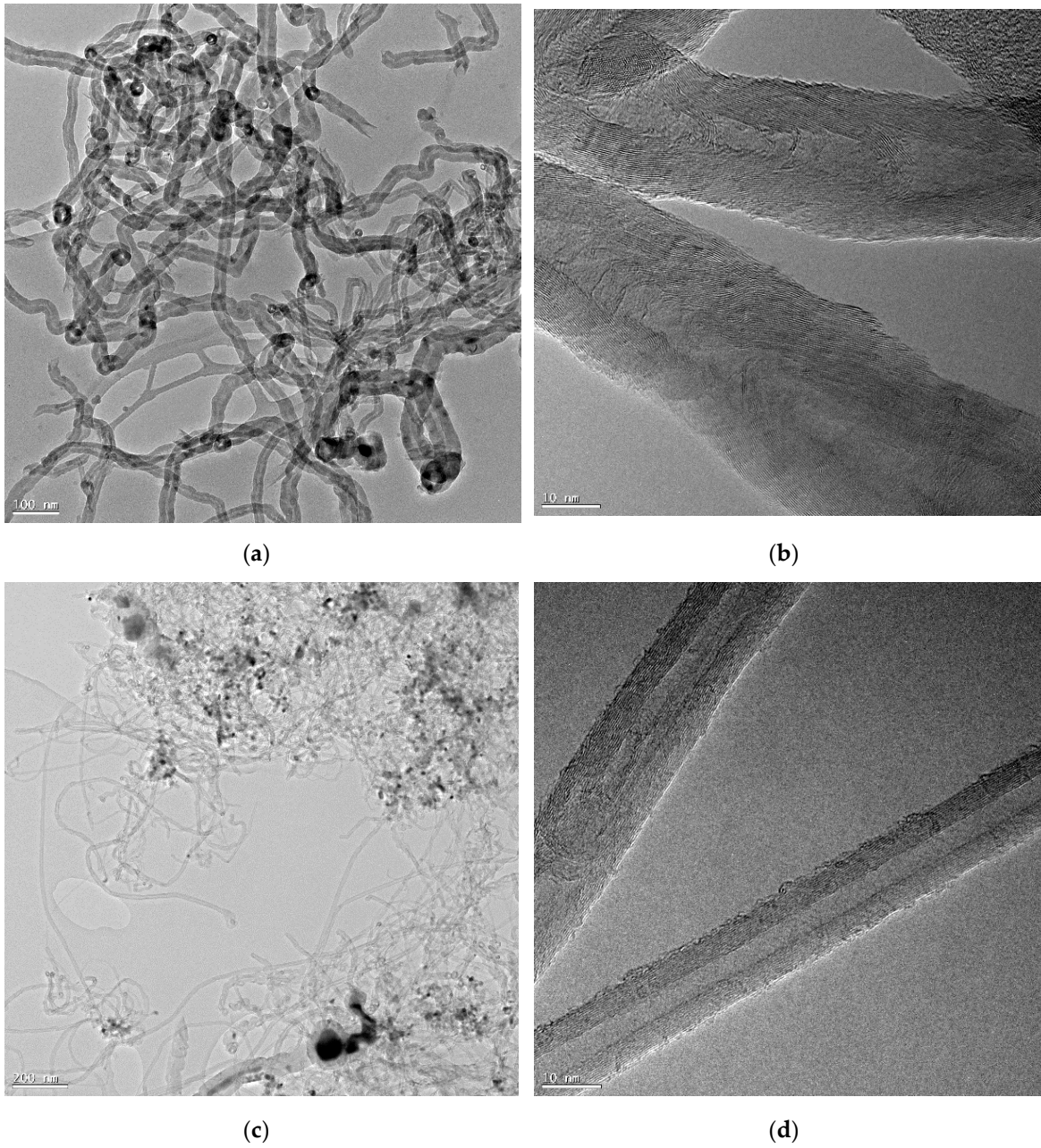


Figure 1. Cont.

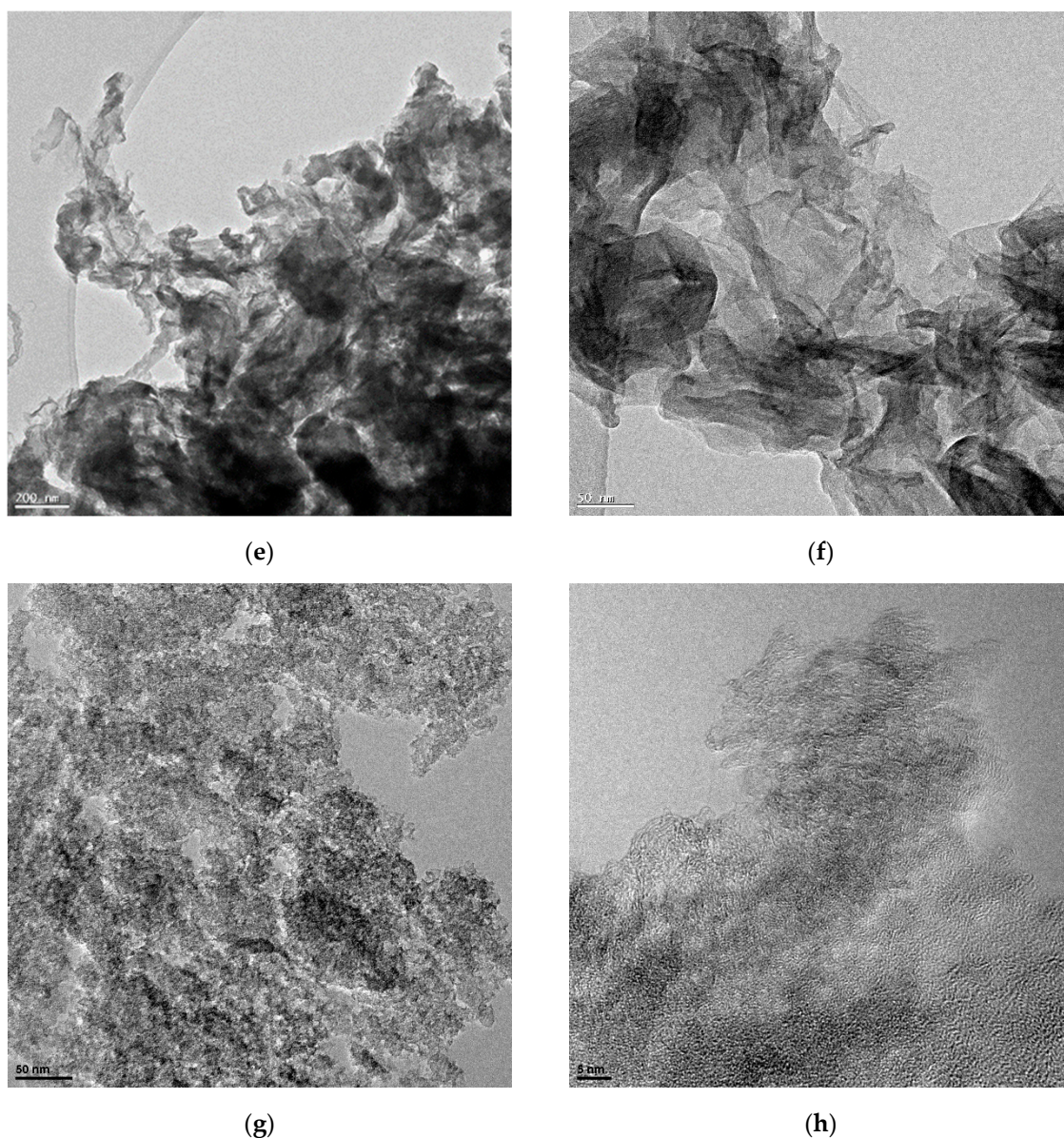


Figure 1. Transmission electron microscope (TEM) images of carbon nanofibers (CNF) (a,b), carbon nanotubes (CNT) (c,d), reduced graphene oxide (RGO) (e,f) and commercial activated carbon (AC) (g,h).

In order to determine the surface chemistry of the supports, XPS analysis was performed. The results are summarised in Table 1. All samples are mostly compounds of C and O, related to the functionalities introduced in the oxidation stage, and minor elements (N, P, B, Ni, Co or Al) from their different synthesis routes accounting for below 2 at.%. CNFs could be observed at the surface of Ni, Co and Al, related to the catalysts used in the preparation and which were not completely removed after the oxidation treatment. Commercial AC showed the presence of surface B and P.

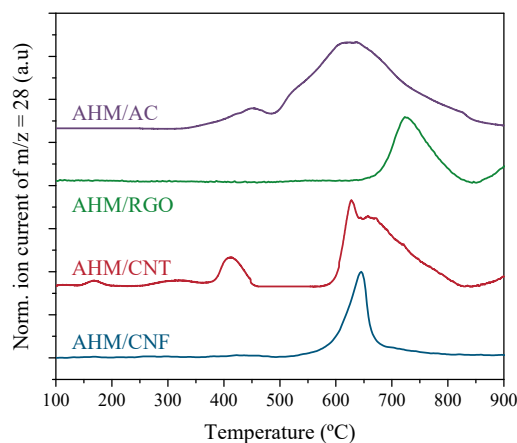
The textural properties of carbon supports were determined by N_2 physisorption and are shown in Table 1. AC had a high surface area value ($1230 \text{ m}^2/\text{g}$), which was higher than carbon nanofilaments ($99\text{--}104 \text{ m}^2/\text{g}$) and RGO ($23 \text{ m}^2/\text{g}$). Likewise, V_t , ranging from $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ to $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$, followed the same order as S_{BET} . RGO showed the lowest values of surface area and pore volume, although this material presented a high content of micropores (up to $76 \text{ m}^2/\text{g}$ of micropore surface area calculated with Dubinin–Radushkevich using CO_2 as adsorbate).

Table 1. Physicochemical properties of nanostructured carbon materials. NCM: nanostructured carbon material; XPS: X-ray photoelectron spectroscopy.

NCM	XPS (at.%)					N ₂ Physisorption	
	C	O	S	N	Others	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
CNF	93.2	4.8	0.0	0.0	2.0	99	0.463
CNT	95.0	4.3	0.0	0.7	0.0	104	0.590
RGO	70.3	20.5	6.7	2.5	0.0	23	0.105
AC	90.7	7.4	0.0	0.0	1.9	1230	0.913

3.2. Carburization Study in Thermobalance

In order to determine the optimal CHR temperature, the carburization of AHM/NCM samples was carried out in a thermobalance coupled with MS (TG-MS). As previously reported [18], the evolution of $m/z = 28$ during the CHR stage allowed us to select the temperature necessary to carry out the carburization process. This m/z value is related to the CO formed during the carburization of MoO₂ to Mo₂C. Figure 2 shows this evolution with temperature. The appearance of a CO signal started at different temperatures depending on the support used in the AHM carboreduction. Thus, an $m/z = 28$ signal appeared at around 500 °C for AHM/AC, at around 560 °C for carbon nanofilaments (CNF and CNT) and at around 630 °C for RGO. An $m/z = 28$ signal reached a maximum at temperatures centred around 625–645 °C, except for RGO, for which the MoO₂ carburization (and CO formation) was hindered and shifted up to around 725 °C. These differences may be tentatively attributed to the physicochemical properties. Thus, the lower oxygen content in the support resulted in lower CO onset temperature. This factor may influence the dispersion and interaction between the Mo precursor and the support, thus affecting the CO evolution during carbide formation.

**Figure 2.** $m/z = 28$ evolution of the different (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O aqueous solution (AHM)/NCM measured by a thermobalance coupled with mass spectrometer (TG-MS).

The transformation of AHM/NCM (10.0 Mo wt.%) to Mo₂C/NCM entails a theoretical mass loss of 5.4% (AHM → MoO₃ → MoO₂ → Mo₂C); nevertheless, all materials exhibited larger mass losses, which were attributed to the gasification of the carbon support (Figure 3a). Gasification is a key parameter to be considered in CHR, since it may modify not only the catalyst porosity but also the final Mo content [18]. Besides this, the CH₄ released during the support gasification may also increase the carburization degree and the β-Mo₂C crystal size. In this way, the weight changes suffered by AHM/NCM materials after an isothermal period of 2 h at different CHR temperatures were analysed (Figure 3a). AHM/CNF suffered mild gasification (13.0–14.3 wt.%) regardless of the final carburization temperature, indicating the larger thermal stability of this material. On the contrary, the gasification in the other NCM was more severe, with the weight loss observed being higher when the carburization

temperature was increased. The largest weight loss was observed for the AHM/CNT, ranging from 51.6% to 83.5% when the temperature was increased from 650 °C to 750 °C. AHM/RGO and AHM/AC showed similar behaviours, with weight loss values ranging from 34.4% to 66.1% as the temperature was raised. In the case of RGO, the principal cause may be derived from the removal of the large amount of oxygen functional groups and the subsequent defect generation. Likewise, the thinness of the RGO may favour the fast gasification of this material, contributing to the mass loss. Equally, AC presents a high surface area and a pseudo-amorphous structure, which makes it easier for gasification to occur during CHR.

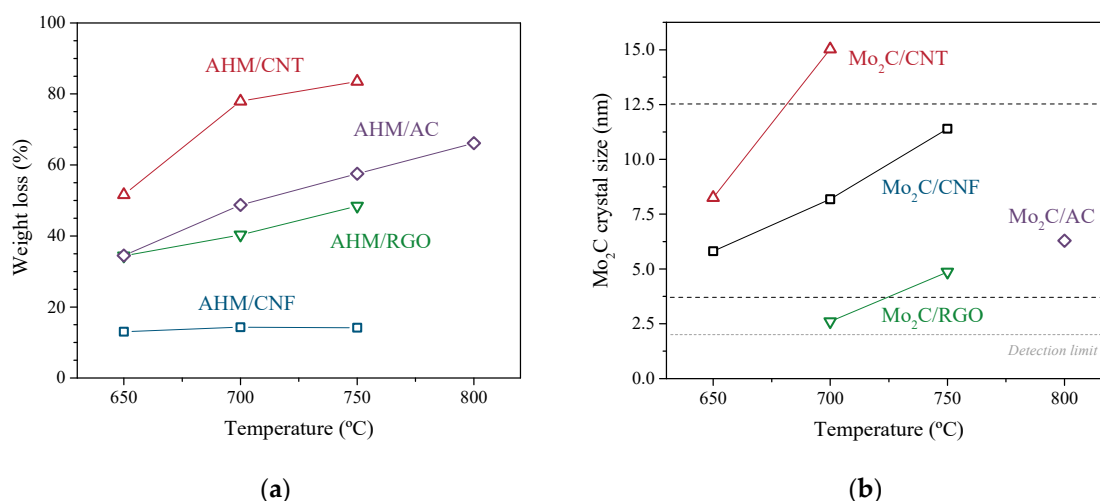


Figure 3. Weight loss (a) and β -Mo₂C crystal size (b) of AHM/NCM and catalysts, respectively, after 2 h carburization in TGA at different temperatures. Dashed lines delimit the optimal β -Mo₂C crystal sizes.

After carburization, Mo₂C/NCM catalysts were analysed by XRD in order to quantify the size of the β -Mo₂C crystal phase (Figure 3b). For temperatures that resulted in crystal sizes below the XRD detection limit, no data are shown. As previous work revealed [18], the optimal β -Mo₂C crystal size for the HDO of guaiacol is around 10 nm. Generally, an increase in the carburization temperature led to larger β -Mo₂C crystals, although the extension of this growth was markedly different depending on the support. CNT showed larger β -Mo₂C crystals than those obtained for RGO and AC at the same temperature: for instance, at 700 °C, the β -Mo₂C crystal size of these last catalysts was 2.6 nm and below the detection limit, respectively, in contrast to the 15.0 nm obtained for CNT. The formation of β -Mo₂C over CNF showed an intermediate behaviour: 5.8 and 11.4 nm crystals were achieved at 650 and 750 °C, respectively. Likewise, as important as the formation of well-developed β -Mo₂C crystals is the mitigation of the gasification of the support. The deep gasification of the support hampers the control of the Mo loading, reducing the surface area of the catalyst and worsening the Mo dispersion on the support surface. Therefore, carbon gasification should be avoided as far as possible to achieve the best catalytic behaviour. It is important to observe that not all NMC tested led to the formation of β -Mo₂C crystals of ca. 10 nm. Instead of this, an optimal carburization temperature for each NCM was selected, minimizing the support gasification and aiming to form β -Mo₂C crystals as close to 10 nm as possible. In the case of the CNT-supported catalyst, 10 nm β -Mo₂C crystals were formed when performing the CHR at 650 °C. Besides this, the selection of this temperature minimizes the gasification of the support (51.6% weight loss). The CHR temperature selected for the CNF-supported catalyst was 750 °C. This support withstood this temperature without suffering a significant mass loss (14.2%) and led to 11.4 nm β -Mo₂C crystals. Regarding the optimal CHR temperature for RGO, 750 °C was the temperature selected despite obtaining relatively small β -Mo₂C crystals (4.9 nm) and high weight loss (48.4%). Finally, in the case of AC, only temperatures above 800 °C resulted in β -Mo₂C crystals over

the detection limit, so this temperature was selected as the optimal one, resulting in ca. 6.3 nm crystals and 66.1% weight loss.

3.3. Characterization of Catalysts Using Different NCM

The carburization of AHM/NCM samples was conducted in a fixed-bed reactor at the optimal temperature selected in the previous section. In this case, 100% of H₂ flow and a 1 h isothermal period were employed. Figure 4 and Table 2 show the XRD patterns and β -Mo₂C crystal sizes of the different catalysts. Catalysts showed the typical reflections associated with graphite and the hexagonal close packing structure of β -Mo₂C. AC also showed the presence of MoO₂ and an oxycarbide specie related to MoC₂O₄, which indicates the incomplete carburization of this catalyst. Additional reflections were assigned to support impurities (the diffractograms of supports are shown in Figure S1 in the Supplementary Information): Mo₂C/CNT contained metallic Fe from the CNT catalyst, and Mo₂C/AC, B and BPO₄ from the AC functionalization treatment. Regarding the β -Mo₂C crystal sizes obtained, they differed from those obtained in the thermobalance (previous section), but this discrepancy was attributed to the H₂ concentration used (10 vol.% vs. 100 vol.%). Pure H₂ flow may facilitate the initial reduction of AHM to MoO₂ [44], hence promoting the carburization of MoO₂ to Mo₂C at lower temperature [28]. Mo₂C is known to act as a gasification catalyst with the concomitant production of CH₄ [9]. This would explain the relatively large β -Mo₂C crystal sizes obtained in the fixed-bed reactor, except for Mo₂C/CNF, which presented a similar β -Mo₂C crystal size than that obtained in TGA. It seems obvious that gasification promotes the sintering of the Mo₂C crystals upon reaction with the CH₄ formed, at least for the AC and CNT-supported catalysts. The gasification of the support during the CHR was further evidenced by the ICP-OES results (Table 2), where a drastic increase of the Mo content was observed for these two catalysts. Taking into consideration the fact that the theoretical Mo value should be around 10.6 wt.% in the final catalyst, the increase in the weight loss observed is entirely provoked by the partial gasification of the support. The fact that the RGO-supported catalyst did not follow this trend could be attributed to the fact that most of the weight loss observed during the CHR stage might be related to the loss of oxygen surface groups rather than carbon gasification.

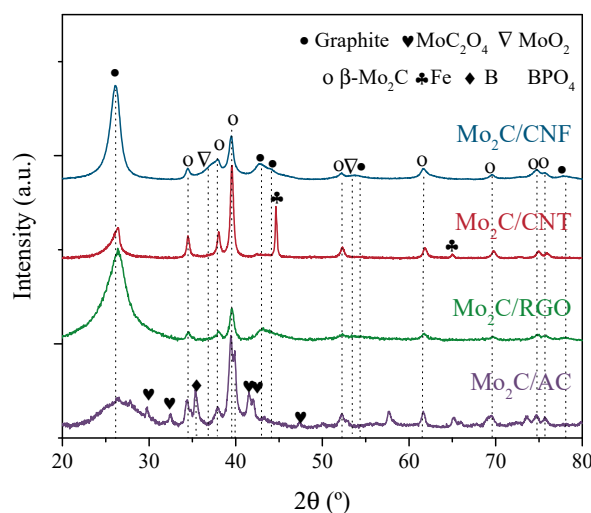


Figure 4. XRD patterns of Mo₂C/NCM catalysts obtained after carbothermal hydrogen reduction (CHR) at the optimum temperature using a heating rate of 1 °C/min and a 1 h isothermal period.

Table 2. Results of characterization of Mo₂C/NCM catalysts obtained in fixed-bed reactor. XRD: X-ray diffraction; ICP-OES: inductively coupled plasma-optical emission spectrometry.

Catalyst	CHR		XRD (nm)		ICP-OES (wt.%)		XPS (at.%)					N ₂ Phys.		
	T (°C)	Wt. loss (%)	β-Mo ₂ C	Mo	C	O	Mo	Others	Mo ⁶⁺	Mo ⁴⁺	Mo ^{δ+}	Mo ²⁺	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
Mo ₂ C/CNF	750	30	10.9	12.9	92.6	5.1	2.3	0.01	68.8	2.6	11.7	16.8	64	0.398
Mo ₂ C/CNT	650	70	15.5	25.6	89.7	7.0	3.2	0.14	69.8	3.3	10.4	16.5	106	0.551
Mo ₂ C/RGO	750	58	13.6	13.7	69.2	12.5	6.6	11.8	80.6	1.9	3.1	14.5	40	0.097
Mo ₂ C/AC	800	70	12.5	23.6	85.8	7.9	3.1	3.13	89.6	7.9	0.04	2.5	572	0.653

The surface atomic composition of all catalysts was measured by XPS. XPS survey spectra showed different Mo contents depending on the catalyst (Table 2). The catalysts presented Mo surface compositions in the range of 2.3–3.2 at.%, except for Mo₂C/RGO, which exhibited a higher Mo content (6.6 at.%). In the case of Mo₂C/RGO, 11.8 at.% of S was identified, which was related to the H₂SO₄ used in the RGO synthesis by Hummers' method; no other element, with the exceptions of Mo, C and O, was detected. Finally, the Mo₂C/AC catalyst showed 3.13 at.% of impurities (B and P). On the other hand, the impurities detected at the surface for Mo₂C/CNT and Mo₂C/CNF were negligible. Regarding the oxygen content, a part of the oxygen measured belonged to the O₂ passivation and the formation of MoO_xC_y species [11,34], except for the RGO catalyst, in which the oxygen content is inherent to its structure. Before passivation, CHR removed most of the oxygen groups created in the functionalization of carbon nanofilaments [45].

Aiming to determine the oxidation state of Mo on the catalysts, the deconvolution of the XPS Mo 3d region was undertaken (see Figure S2 in the Supplementary Information). The most oxidised species, Mo⁶⁺ and Mo⁴⁺, are related to MoO₃ and MoO₂, respectively, and are mostly due to the passivation treatment. Several authors reported that the Mo surface is extremely sensitive to oxidation when the sample is in contact with air or O₂ in the passivation treatment [23,32,34,46]. An intermediate oxidation state found between MoO₂ and Mo₂C, named Mo^{δ+} ($2 < \delta+ < 3$), was associated with oxycarbides [18,19]. Mo²⁺, located at 228.2–228.4 eV, was related to the Mo₂C specie. Even though the carbide was the desired phase in the catalyst, the results suggested that both species, Mo²⁺ and Mo^{δ+}, may contribute to its hydrodeoxygenation activity [11,18,47]. In any case, the Mo active phase content (Mo²⁺ and Mo^{δ+}) followed this order: Mo₂C/CNF > Mo₂C/CNT > Mo₂C/RGO >> Mo₂C/AC.

S_{BET} and V_t of the Mo₂C/NCM catalysts were measured by N₂ physisorption, and the results are listed in Table 2. As a general rule, the catalysts showed smaller S_{BET} and V_t values than their respective supports, motivated by the partial covering of the pores by the Mo phase (Table 1), except for the Mo₂C/GO catalyst which had a slight increase in the porosity values due to the formation of meso and micropores upon the removal of the oxygen and sulphur surface groups, as evidenced in Figure S3 in the Supplementary Information. The AC-based catalyst had a much more pronounced S_{BET} and V_t reduction, attributed to a partial destruction of its micro and mesoporosity (see Figure S3 in the Supplementary Information).

The morphology of all catalysts was observed by STEM. Likewise, the composition of bright particles was determined by EDX (see Figures S4–S6 in the Supplementary Information). Particle size was calculated by measuring the diameter of isolated metallic bright particles from TEM images. In order to do so, more than 250 particles were considered in the analysis. Mo₂C/CNF (Figure 5) showed a β-Mo₂C particle size distribution around 4.9 ± 2.1 nm along with the nanofiber structure. The particle sizes of these nanoparticles shown by the HAADF images are different from those calculated by XRD (10.9 nm). On the other hand, a homogeneous dispersion of nanoparticles lower than 2 nm was observed covering the CNF (Figure 5b). However, these nanoparticles were under the detection limit of EDX and XRD techniques due to their small size. In the case of Mo₂C/CNT (Figure 6), the STEM micrographs revealed some differences in the morphology and composition of particles in the sample. Figure 6a shows a representative image of this material, showing some areas of metal accumulation probably motivated by a heterogeneous impregnation of the precursor (white rectangle). These areas

coexisted with the presence of long CNTs decorated with β - Mo_2C particles of different sizes both in the inner and in the outer surface (white circles) and iron particles from the catalyst employed on the support growth embedded in the inner core (white arrows), as determined by EDX (see Figure S4 in the Supplementary Information). In the case of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{RGO}$ (Figure 7), this catalyst showed a high concentration of well-dispersed small metallic nanoparticles (2–4 nm). Besides, the chemical composition of bright particles was related exclusively to Mo species as shown in Figure S5 (see Supplementary Information). Similarly, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ showed a high metal concentration covering the support (Figure 8). According to the performed EDX (see Figure S6 in the Supplementary Information), the support was comprised of Mo, C and P, with the bright round nanoparticles being the dispersed Mo_2C .

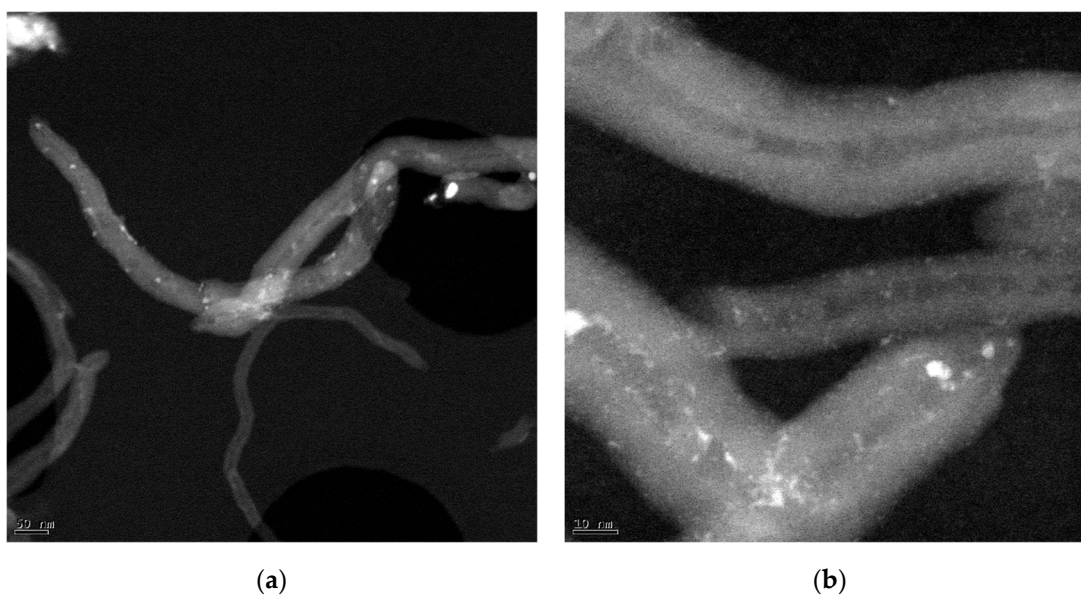


Figure 5. Low (a) and high-magnification (b) STEM images of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$.

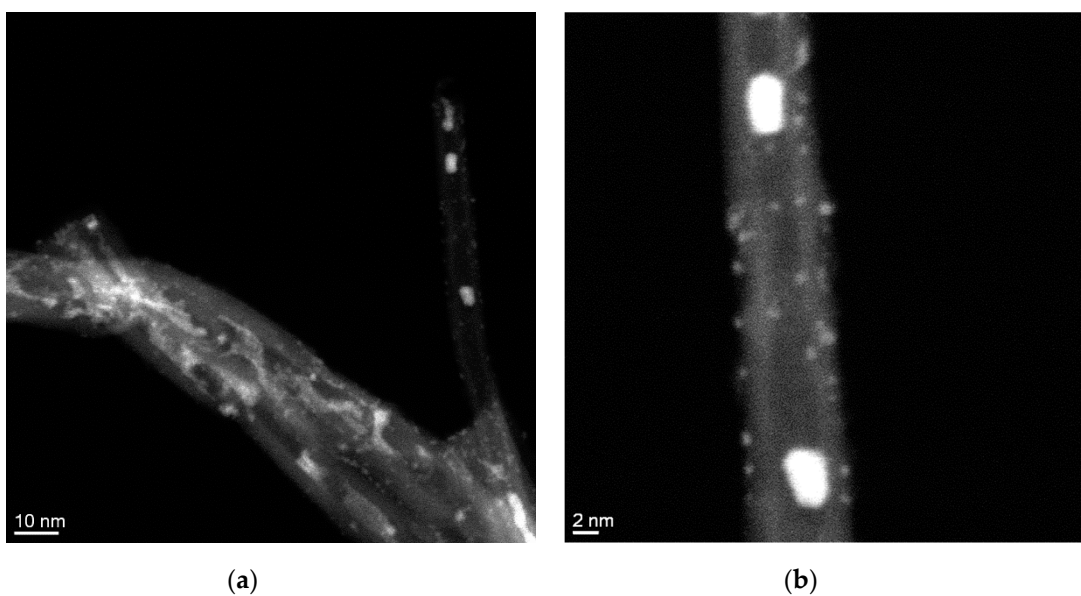


Figure 6. Low (a) and high-magnification (b) STEM images of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$.

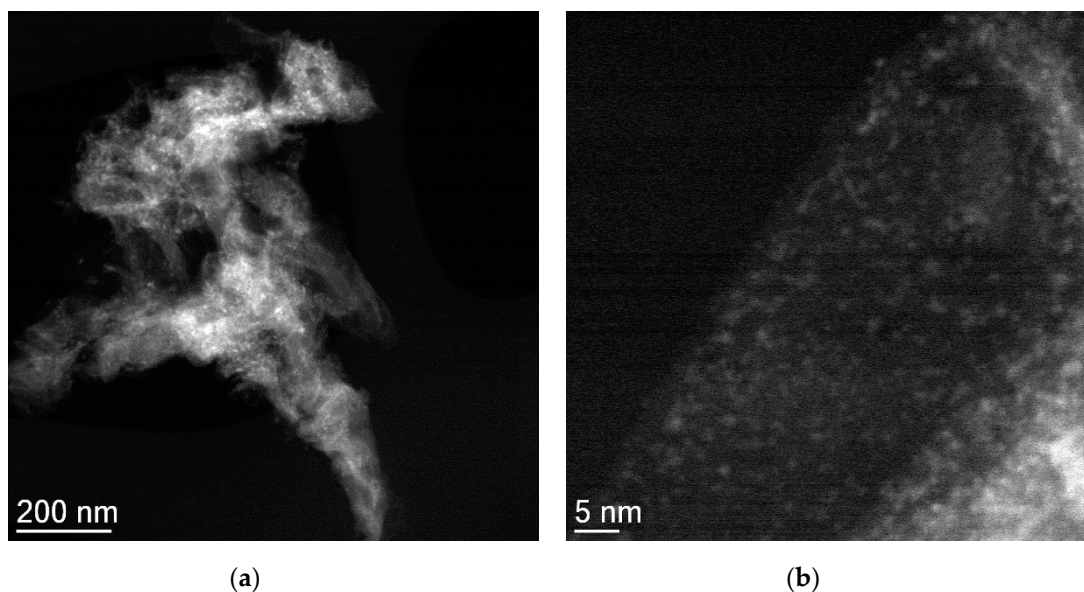


Figure 7. Low (a) and high-magnification (b) STEM images of Mo₂C/RGO.

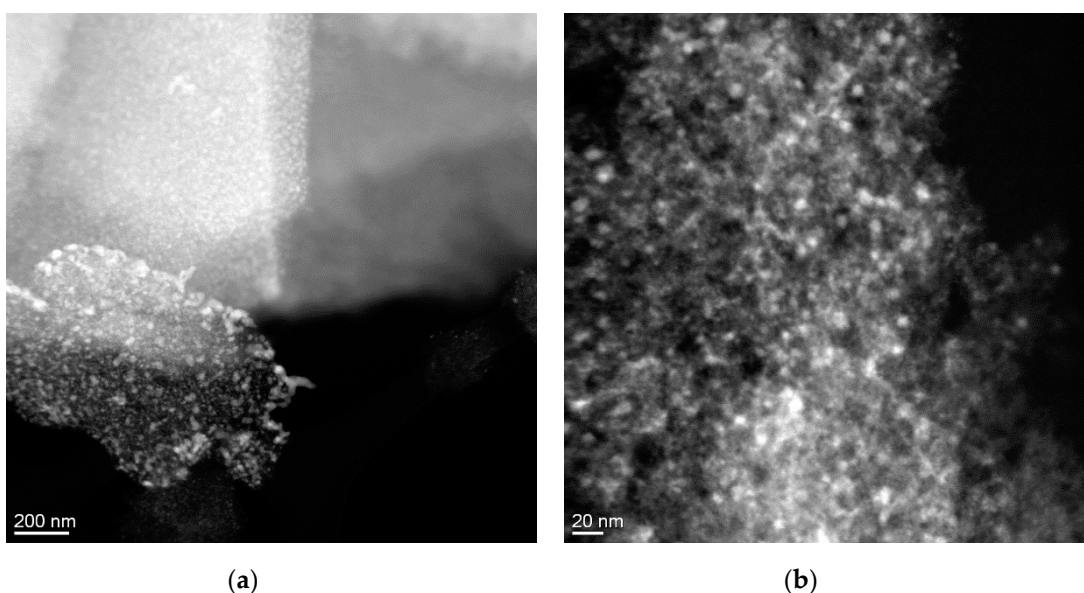


Figure 8. Low (a) and high-magnification (b) STEM images of Mo₂C/AC.

3.4. Catalytic HDO of Guaiacol

Catalysts prepared by CHR were tested in the HDO of guaiacol: Mo₂C/CNF carboreduced at 750 °C, Mo₂C/CNT at 650 °C, Mo₂C/RGO at 750 °C and Mo₂C/AC at 800 °C. As previously stated, the temperatures used in the carburization of each catalyst correspond to the optimum temperature for each support as determined in the previous section. The reaction was performed at 300 °C, 20 H₂ bar measured at room temperature and 2 h of reaction time. The results for each catalyst are summarised in Table 3 and Figure 9. Overall, the catalytic activity (guaiacol conversion and HDO ratio) followed this order: Mo₂C/CNF > Mo₂C/AC > Mo₂C/RGO > Mo₂C/CNT. With regard to the characterization results, the β-Mo₂C crystal size measured by XRD, which for this set of catalysts ranged from 10.9 to 15.5 nm, was inversely proportional to the guaiacol conversion. However, this feature cannot solely explain the catalytic activity. A plethora of other parameters, such as the textural properties and the Mo content in the bulk and at the surface, as well as the Mo and composition, have to be also taken into consideration. For instance, the Mo content determined by ICP was 12.9–13.7 wt.% for the CNF

and RGO-supported catalysts, where it almost doubled in the case of AC and CNT-based catalysts as a result of the different gasification extents.

Table 3. The conversion, hydrodeoxygenation (HDO) ratio and mass balance obtained for all Mo₂C/NCM catalysts in the HDO of guaiacol at 300 °C, 20 H₂ bar and under a 2 h reaction.

Catalyst	Conversion (%)	HDO Ratio (%)	Mass Balance (%)
Mo ₂ C/CNF	67.0	37.20	83.28
Mo ₂ C/CNT	14.23	9.09	94.34
Mo ₂ C/RGO	20.68	9.59	99.99
Mo ₂ C/AC	42.00	24.97	83.72

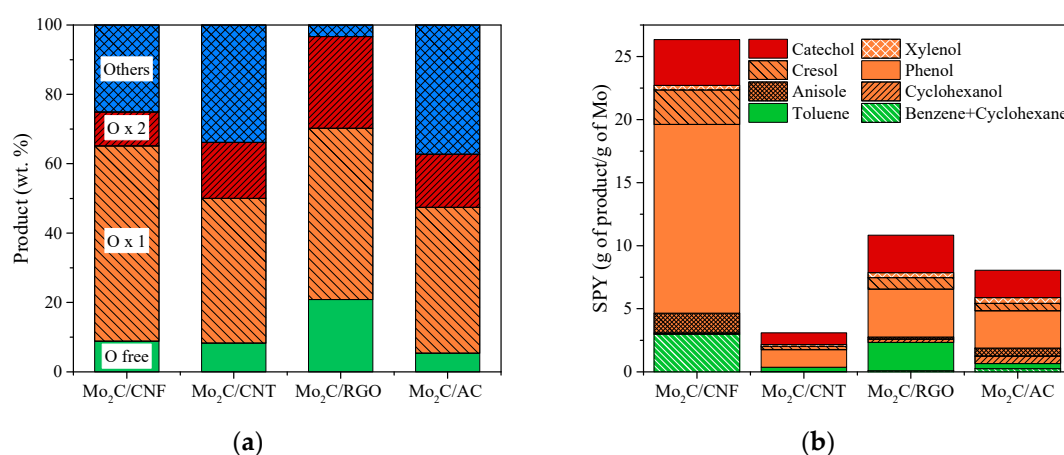


Figure 9. Catalytic results obtained in the HDO of guaiacol using different NCMs as a support of Mo₂C: (a) product distribution grouped by oxygen content; (b) product production per gram of Mo (SPY).

Mo₂C/CNF showed the best catalytic performance towards the HDO of guaiacol: 67.0% conversion and a HDO ratio of 37.2%. Although Ni and Co traces were detected for this support, the catalytic contribution of these metals were low due to their small proportion and localization [18]. Thus, the catalytic activity of this catalyst can be entirely attributed to Mo²⁺ and Mo^δ species, which according to the literature are the most active Mo phases [11]. Mo₂C/CNF showed the largest values, suffering from very soft gasification, and hence the morphology of the support was mostly preserved. Mo₂C/AC followed in terms of the conversion and HDO ratio (42.0% and 25.0%, respectively). It should be noted that this catalyst exhibited a high Mo concentration (24 wt.%) with a similar β-Mo₂C crystal size to Mo₂C/CNF (12.4 nm). The HAADF-STEM images showed a high concentration of metallic particles without agglomerations covering the AC surface. Nonetheless, the low values of surface Mo active phases determined by XPS are striking. Beside this, the microporous nature of this material (see Figure S3 in the Supplementary Information) may account for the lower catalytic activity as compared to the CNF-supported catalysts, despite the larger amount of Mo. The active sites in CNF are much more accessible since they are composed mainly of meso and macropores. A plausible explanation for this observation is that part of the β-Mo₂C in AC is deposited in the micropores, and its activity is hindered by the diffusion constraints of the relatively bulky guaiacol molecule.

Mo₂C/RGO showed low catalytic activity (20.7% conversion and a 9.6% HDO ratio). According to the TEM study, it is clear that this material is mostly composed of very finely dispersed small Mo particles whose oxidation state is not possible to elucidate by this technique. XRD showed the presence of β-Mo₂C, although the small size of the diffraction peak showed that the contribution of this phase is relatively low. Therefore, this catalyst seems to be formed mostly by Mo oxide nanoparticles with a low catalytic activity towards HDO, hence explaining the low activity observed.

Mo₂C/CNT showed the poorest catalytic activity and HDO ratio (14.2% and 9.1%, respectively), even though the catalyst exhibited relatively large Mo₂C crystals (15.5 nm), a similar concentration

of Mo active phases in the surface as compared to the Mo₂C/CNF catalyst and a relatively high S_{BET} (105.9 m²/g). This phenomenon may be tentatively explained by the partial destruction of the support morphology, as evidenced the TEM study, highlighting the importance of the support in not only dispersing the active phase but also possibly serving as a hydrogen reservoir for the hydrogenation reactions [48]. In addition, the exposure of the iron particles that were originally embedded on the inner part of the tubes upon the excessive gasification that takes place during the CHR may also have affected the catalytic behaviour due to the competitive adsorption of guaiacol molecules in Fe and Mo particles.

In addition to the catalytic activity, the product distribution may also be affected by the support used in the catalyst synthesis, as is shown in Figure 9a. The product distribution was split into three categories according to the number of oxygen atoms: 2 (catechol), 1 (phenol, anisole, cresol, xylenol and methyl-cyclohexanol) and 0 (toluene and benzene/cyclohexane). All catalysts showed a higher production of one-oxygen products (O × 1) as a consequence of the removal of one oxygen atom. Likewise, phenol was the main product obtained by the removal of –OCH₃ (see Table S1 in the Supplementary Information).

All catalysts allowed guaiacol to transform into O-free products (under the reaction scheme suggested in previous works [18,48]), and the content was increased for the catalysts with larger Mo₂C crystals. However, only Mo₂C/CNF and Mo₂C/CNT showed a relevant concentration of these compounds in the final liquid (ca. 10%). Despite this, both show a similar catalytic distribution; in the case of O-free products, the Mo₂C/CNF favoured the cyclohexane + benzene production in contrast to Mo₂C/CNT, which exhibited toluene as the main O-free product. Likewise, Mo₂C/RGO showed the highest 0-Oxy concentration due to its selectivity to toluene. Toluene may be formed by the dihydroxylation of cresol or as a consequence of partial deoxygenation from anisole. Regarding the product distribution, the non-detection of anisole for Mo₂C/CNT may be due to the fast conversion of toluene, although a relative proportion of it is identified in Mo₂C/AC and Mo₂C/RGO (2.25% and 0.34%, respectively).

On the other hand, cyclohexane + benzene could be formed by the demethoxylation of anisole or dihydroxylation of phenol; both reaction paths may take place, because both compounds were detected. Particularly, the Mo₂C/CNF catalyst showed a relatively high concentration of those compounds in the final liquid (10%); this fact probably was due to the good catalytic activity shown (with a guaiacol conversion of 66.98%) in the HDO of guaiacol, which led to the reaction achieving the largest product formation.

Catechol was the only product detected by GC which did not show any oxygen removal (2-O product). This product is considered to be an intermediate in the phenol production, and it may form via the cleavage of the O-CH₃ bond from guaiacol [47]. Some authors conclude that the formation of 2-O was favoured by the support acidity [49]. In contrast to this hypothesis, some authors attributed higher 2-Oxy production to acidic/basic nature of Mo₂C, which is created by the Mo-C mass transfer [50]. For both cases, the support plays a crucial role in the catalytic behaviour of the active Mo₂C sites. Regarding the 2-O product concentration, higher production was obtained for RGO, which had the largest value of oxygen content and hence the largest acidity, followed by Mo₂C/CNT and Mo₂C/AC. Nonetheless, the possibility that catalytic activity may be affected by other factors such as Mo content, β-Mo₂C crystal size or Mo²⁺/Mo^{δ+} ratio cannot be discarded.

The selectivity to the most important and relevant deoxygenated products is shown in Table S2, where phenol, cyclohexane + benzene and toluene were listed. All catalysts were more selective to phenol (1-Oxy product), although there were differences in 0-Oxy selectivity. The CNF-supported catalyst showed higher cyclohexane + benzene selectivity as compared to CNT and RGO-supported catalysts, which were more selective to toluene.

The last group of products plotted was named “Others”; these compounds were calculated by the mass difference between the conversion and the final mass obtained in the identified products. These high molecular compounds were solubilised in the liquid phase but could not be detected by

GC [20]. The production of “Others” was augmented as long as conversion increased (see Table S1 in the Supplementary Information), although their final content was masked by the increase of the formation of detected products with the guaiacol conversion. For that reason, the Mo₂C/AC showed a higher “Others” concentration than Mo₂C/CNF when the production in both reaction tests was similar.

Finally, catalysts were compared according to the specific product yield (SPY), as previously reported in [19] (Figure 9b), which considered the amount of Mo present in the catalyst. Mo₂C/CNF clearly exhibited the highest total yield (as the sum of SPY) compared to the rest of the catalysts. In turn, Mo₂C/AC showed a lower total yield than Mo₂C/RGO, which means that the catalytic activity of the former is more related to the high amount of Mo than to the effectiveness of the active phase. Mo₂C/CNT shows the lowest SPY as a consequence of the possible Fe competition with Mo₂C.

Considering all factors, Mo₂C/CNF showed the best catalytic activity, with good selectivity to oxygen-free HDO products and high guaiacol conversion. This performance was related to its higher gasification resistance, good Mo₂C dispersion and crystal formation in CHR, which makes it the most suitable CNM support for Mo₂C-based catalysts.

4. Conclusions

The nanostructured carbon materials had a direct effect on the formation of β-Mo₂C in the carbothermal hydrogen reduction and hence in the hydrodeoxygenation of guaiacol. The carbon nanofiber-based catalyst resulted in the best catalytic performance, obtaining the highest conversion and yield of desired products (mainly phenol, benzene and cyclohexane). This behaviour was attributed to the higher thermal stability of CNF, which prevented its gasification and promoted a good evolution of the crystal size of Mo species. This catalyst exhibited well-dispersed β-Mo₂C nanoparticles of ca. 11 nm. On the contrary, the other supports suffered from severe gasification (60–70% wt. loss), which resulted in poorer HDO efficiency catalysts regardless of the β-Mo₂C crystal size. This demonstrated the importance of the stability of carbon supports in the Mo₂C-based catalyst prepared by CHR.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/1996-1073/13/5/1189/s1>. Figure S1: XRD patterns of supports after their corresponding purification and functionalization treatments; Figure S2: Mo 3d deconvolution of the Mo₂C/NMC catalysts; Figure S3: DFT Pore size distributions of catalysts and supports measured by N₂ physisorption; Figure S4: EDX performed to Mo₂C/CNT; Figure S5: EDX performed to Mo₂C/RGO; Figure S6: EDX performed to Mo₂C/AC. Table S1: Product distribution (wt.%). Table S2: Selectivity (mol %).

Author Contributions: Conceptualization, J.L.P. and I.S.; methodology, E.O.; validation, D.T. and J.L.P.; formal analysis, E.O.; data curation: E.O.; investigation, E.O.; Supervision, J.L.P. and I.S.; writing—Original draft preparation, E.O.; writing—Review and editing, D.T., J.L.P. and I.S.; funding acquisition, J.L.P. and I.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was funded by European Regional Development Fund and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2017-83854-R).

Acknowledgments: EO is grateful for the award of her PhD under the frame of the aforementioned project. JLP thanks CSIC for the financial support (PII 201850I039 project). The authors gratefully acknowledge the “Laboratorio de Microscopías Avanzadas” at “Instituto de Nanociencia de Aragón - Universidad de Zaragoza” for offering access to their microscope and expertise.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Volpe, L.; Boudart, M. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides. *J. Solid State Chem.* **1985**, *59*, 348–356. [[CrossRef](#)]
2. Dhandapani, B.; Clair, T.S.; Oyama, S.T. Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *168*, 219–228. [[CrossRef](#)]

3. Claridge, J.B.; York, A.P.E.; Brungs, A.J.; Green, M.L.H. Study of the Temperature-Programmed Reaction Synthesis of Early Transition Metal Carbide and Nitride Catalyst Materials from Oxide Precursors. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 132–142. [[CrossRef](#)]
4. Xiao, T.-C.; York, A.P.E.; Williams, V.C.; Al-Megren, H.; Hanif, A.; Zhou, X.-Y.; Green, M.L.H. Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3896–3905. [[CrossRef](#)]
5. Brungs, A.J.; York, A.P.E.; Claridge, J.B.; Márquez-Alvarez, C.; Green, M.L.H. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts. *Catal. Lett.* **2000**, *70*, 117–122. [[CrossRef](#)]
6. Xiao, T.; Hanif, A.; York, A.P.E.; Sloan, J.; Green, M.L.H. Study on preparation of high surface area tungsten carbides and phase transition during the carburisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3522–3529. [[CrossRef](#)]
7. Hanif, A.; Xiao, T.; York, A.P.E.; Sloan, J.; Green, M.L.H. Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1009–1015. [[CrossRef](#)]
8. Ramanathan, S.; Oyama, S.T. New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16365–16372. [[CrossRef](#)]
9. Mordenti, D.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G. New Synthesis of Mo₂C 14 nm in Average Size Supported on a High Specific Surface Area Carbon Material. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 114–120. [[CrossRef](#)]
10. Liang, C.; Ying, P.; Li, C. Nanostructured β-Mo₂C Prepared by Carbothermal Hydrogen Reduction on Ultrahigh Surface Area Carbon Material. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3148–3151. [[CrossRef](#)]
11. Wang, H.; Liu, S.; Smith, K.J. Synthesis and Hydrodeoxygenation Activity of Carbon Supported Molybdenum Carbide and Oxycarbide Catalysts. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 6039–6049. [[CrossRef](#)]
12. Wang, H.; Liu, S.; Liu, B.; Montes, V.; Hill, J.M.; Smith, K.J. Carbon and Mo transformations during the synthesis of mesoporous Mo₂C/carbon catalysts by carbothermal hydrogen reduction. *J. Solid State Chem.* **2018**, *258*, 818–824. [[CrossRef](#)]
13. Liang, C.; Wei, Z.; Xin, Q.; Li, C. Synthesis and characterization of nanostructured Mo₂C on carbon material by carbothermal hydrogen reduction. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Gaigneaux, E., de Vos, D.E., Grange, P., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Ruiz, P., Poncelet, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2000; pp. 975–982.
14. Wang, H.; Liu, S.; Govindarajan, R.; Smith, K.J. Preparation of Ni-Mo₂C/carbon catalysts and their stability in the HDS of dibenzothiophene. *Appl. Catal. A: Gen.* **2017**, *539*, 114–127. [[CrossRef](#)]
15. Souza Macedo, L.; Stellwagen, D.R.; Teixeira da Silva, V.; Bitter, J.H. Stability of Transition-metal Carbides in Liquid Phase Reactions Relevant for Biomass-Based Conversion. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2816–2823. [[CrossRef](#)]
16. Lee, J.S.; Oyama, S.T.; Boudart, M. Molybdenum carbide catalysts. *J. Catal.* **1987**, *106*, 125–133. [[CrossRef](#)]
17. Guil-López, R.; Nieto, E.; Botas, J.A.; Fierro, J.L.G. On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions. *J. Solid State Chem.* **2012**, *190*, 285–295. [[CrossRef](#)]
18. Ochoa, E.; Torres, D.; Moreira, R.; Pinilla, J.L.; Suelves, I. Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process. *Appl. Catal. B* **2018**, *239*, 463–474. [[CrossRef](#)]
19. Ochoa, E.; Torres, D.; Pinilla, J.L.; Suelves, I. Influence of carburization time on the activity of Mo₂C/CNF catalysts for the HDO of guaiacol. *Catal. Today* **2019**. [[CrossRef](#)]
20. Jongerius, A.L.; Gosselink, R.W.; Dijkstra, J.; Bitter, J.H.; Bruijninx, P.C.A.; Weckhuysen, B.M. Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2964–2972. [[CrossRef](#)]
21. Qin, Y.; Chen, P.; Duan, J.; Han, J.; Lou, H.; Zheng, X.; Hong, H. Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17485–17491. [[CrossRef](#)]
22. Han, J.; Duan, J.; Chen, P.; Lou, H.; Zheng, X. Molybdenum Carbide-Catalyzed Conversion of Renewable Oils into Diesel-like Hydrocarbons. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2577–2583. [[CrossRef](#)]
23. Hollak, S.A.W.; Gosselink, R.W.; van Es, D.S.; Bitter, J.H. Comparison of Tungsten and Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Oleic Acid. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2837–2844. [[CrossRef](#)]
24. Santillan-Jimenez, E.; Perdu, M.; Pace, R.; Morgan, T.; Crocker, M. Activated Carbon, Carbon Nanofiber and Carbon Nanotube Supported Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol. *Catalysts* **2015**, *5*, 424. [[CrossRef](#)]

25. Liu, S.; Wang, H.; Smith, K.J.; Kim, C.S. Hydrodeoxygenation of 2-Methoxyphenol over Ru, Pd, and Mo₂C Catalysts Supported on Carbon. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 6378–6388. [[CrossRef](#)]
26. Pielaszek, J.; Mierzwa, B.; Medjahdi, G.; Marêché, J.F.; Puricelli, S.; Celzard, A.; Furdin, G. Molybdenum carbide catalyst formation from precursors deposited on active carbons: XRD studies. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *296*, 232–237. [[CrossRef](#)]
27. He, L.; Qin, Y.; Lou, H.; Chen, P. Highly dispersed molybdenum carbide nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of vanillin. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 43141–43147. [[CrossRef](#)]
28. Frank, B.; Friedel, K.; Girgsdies, F.; Huang, X.; Schlögl, R.; Trunschke, A. CNT-Supported Mo_xC Catalysts: Effect of Loading and Carburization Parameters. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2296–2305. [[CrossRef](#)]
29. Frank, B.; Xie, Z.-L.; Ortega, K.F.; Scherzer, M.; Schlogl, R.; Trunschke, A. Modification of the carbide microstructure by N- and S-functionalization of the support in Mo_xC/CNT catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3468–3475. [[CrossRef](#)]
30. Barthos, R.; Széchenyi, A.; Solymosi, F. Efficient H₂ Production from Ethanol over Mo₂C/C Nanotube Catalyst. *Catal. Lett.* **2008**, *120*, 161–165. [[CrossRef](#)]
31. Li, X.; Ma, D.; Chen, L.; Bao, X. Fabrication of molybdenum carbide catalysts over multi-walled carbon nanotubes by carbothermal hydrogen reduction. *Catal. Lett.* **2007**, *116*, 63–69. [[CrossRef](#)]
32. Stellwagen, D.R.; Bitter, J.H. Structure-performance relations of molybdenum- and tungsten carbide catalysts for deoxygenation. *Green Chem.* **2015**, *17*, 582–593. [[CrossRef](#)]
33. Moreira, R.; Ochoa, E.; Pinilla, J.; Portugal, A.; Suelves, I. Liquid-Phase Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Mo₂C Supported on Commercial CNF. Effects of Operating Conditions on Conversion and Product Selectivity. *Catalysts* **2018**, *8*, 127. [[CrossRef](#)]
34. Qin, Y.; He, L.; Duan, J.; Chen, P.; Lou, H.; Zheng, X.; Hong, H. Carbon-Supported Molybdenum-Based Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Maize Oil. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2698–2705. [[CrossRef](#)]
35. Choi, J.-S.; Bugli, G.; Djéga-Mariadassou, G. Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides. *J. Catal.* **2000**, *193*, 238–247. [[CrossRef](#)]
36. He, Z.; Wang, X. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catal. Sustain. Energy* **2012**, *1*, 28–52. [[CrossRef](#)]
37. Roldugina, E.A.; Naranov, E.R.; Maximov, A.L.; Karakhanov, E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* **2018**, *553*, 24–35. [[CrossRef](#)]
38. Zhao, H.Y.; Li, D.; Bui, P.; Oyama, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 305–310. [[CrossRef](#)]
39. Pinilla, J.L.; Utrilla, R.; Lázaro, M.J.; Suelves, I.; Moliner, R.; Palacios, J.M. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 8016–8022. [[CrossRef](#)]
40. Torres, D.; Pinilla, J.L.; Suelves, I. Unzipping of multi-wall carbon nanotubes with different diameter distributions: Effect on few-layer graphene oxide obtention. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *424*, 101–110. [[CrossRef](#)]
41. Torres, D.; Pinilla, J.L.; Lázaro, M.J.; Moliner, R.; Suelves, I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe–Mo catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 3698–3709. [[CrossRef](#)]
42. Torres, D.; Pinilla, J.L.; Moliner, R.; Suelves, I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon* **2015**, *81*, 405–417. [[CrossRef](#)]
43. Torres, D.; Pinilla, J.L.; Galvez, E.M.; Suelves, I. Graphene quantum dots from fishbone carbon nanofibers. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 48504–48514. [[CrossRef](#)]
44. Ciembroniewicz, G.; Dziembaj, R.; Kalicki, R. Thermal decomposition of Ammonium paramolybdate (APM). *J. Therm. Anal.* **1983**, *27*, 125–138. [[CrossRef](#)]
45. Kundu, S.; Wang, Y.; Xia, W.; Muhler, M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16869–16878. [[CrossRef](#)]
46. Liu, C.; Lin, M.; Fang, K.; Meng, Y.; Sun, Y. Preparation of nanostructured molybdenum carbides for CO hydrogenation. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 20948–20954. [[CrossRef](#)]

47. Chang, J.; Danuthai, T.; Dewiyanti, S.; Wang, C.; Borgna, A. Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Carbon-Supported Metal Catalysts. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3041–3049. [[CrossRef](#)]
48. Pinilla, J.L.; García, A.B.; Philippot, K.; Lara, P.; García-Suárez, E.J.; Millan, M. Carbon-supported Pd nanoparticles as catalysts for anthracene hydrogenation. *Fuel* **2014**, *116*, 729–735. [[CrossRef](#)]
49. Lu, M.; Lu, F.; Zhu, J.; Li, M.; Zhu, J.; Shan, Y. Hydrodeoxygenation of methyl stearate as a model compound over Mo₂C supported on mesoporous carbon. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2015**, *115*, 251–262. [[CrossRef](#)]
50. Bej, S.K.; Bennett, C.A.; Thompson, L.T. Acid and base characteristics of molybdenum carbide catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *250*, 197–208. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ARTÍCULO II





Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process

E. Ochoa^a, D. Torres^a, R. Moreira^b, J.L. Pinilla^{a,*}, I. Suelves^a

^a Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

^b CIEPQPF, Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra, Rua Sílvio Lima, 3030-790 Coimbra, Portugal



ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrodeoxygenation
Molybdenum carbide catalyst
Carbon nanofibers supported catalysts
Bio-oils

ABSTRACT

Molybdenum carbide catalysts supported on carbon nanofibers (β -Mo₂C/CNF) were synthesized employing different carburization parameters: five temperatures (550–750 °C) and four heating rates (1–10 °C/min) were tested. The carburization process of the Mo precursor in the catalysts was studied by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, N₂ physisorption, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and transmission electron microscopy. The formation of the carbide phase was confirmed by the presence of the oxycarbide and carbide phases which were observed on the surface of all catalysts. Higher carburization temperatures resulted in an increase of the carbide phase content and crystal size at the expenses of the oxycarbide phase disappearance. High carburization temperatures and low heating rates were needed in order to obtain well-defined β -Mo₂C crystals over the catalysts, which involved a substantial improvement of their catalytic activity in the hydrodeoxygenation of guaiacol.

1. Introduction

The development of second-generation bio-fuels continues to be one of the main research topics for mitigating the depletion of fossil fuels and the dramatic increasing of CO₂ in the atmosphere. In particular, lignocellulosic bio-oils cannot be fractional distilled for separation of petrochemical cuts in the current oil industry infrastructure, because they repolymerize upon heating due to the chemical and thermal instability of related with their high oxygen content (30–50 wt. % depending on the wood source) [1–3]. Liquid-phase hydrodeoxygenation (HDO) has been studied during the last few decades with the purpose of removing oxygen heteroatoms from lignocellulosic bio-oils. HDO is an exothermic process by which oxygen present in bio-oil components reacts with hydrogen over a catalyst resulting in water and a pool of hydrocarbons chemically similar to crude oil [4–7]. High pressures are used to ensure proper solubility of hydrogen in bio-oils, as well as to increase its availability in the vicinity of the catalyst [7]. The process temperature is chosen taking into account that high temperatures may lead to catalyst deactivation, apparently caused by the large variability in activation energies of the different bio-oil constituents during HDO [7].

Conventional hydrotreating catalysts (such as Co-MoS₂/Al₂O₃ and Ni-MoS₂/Al₂O₃) as well as new catalysts based on transition (such as Cr, Mo, Nb, Ni, Ta, V and W) and noble metals (such as Pt, Pd, Rh and Ru)

have been extensively tested in hydrodeoxygenation of bio-oils [5–8]. On one hand, conventional hydrotreating catalysts are usually supported on alumina which it is transformed to bohemite in the presence of water. These catalysts also deactivate due to significant coke deposition. In addition, conventional sulfided catalysts poison the product oil with sulphur and suffer from deactivation due to the instability of the support sulfide phase. On the other hand, noble metal catalysts have high activity and stability, but they are too expensive and present high hydrogenation activity leading to excessive hydrogen consumption [6,7,9].

Other metal based catalysts supported on metal oxides (such as TiO₂, ZrO₂, CeO₂ and SiO₂) and zeolites (such as ZSM-5, HZSM-5, MZ-5, HY and H-beta) have been tested, but they usually deactivate due to excessive acidity of these supports which result in catalyst coking [4,6,10]. Therefore, the research on affordable, active, selective and reusable HDO catalysts is a research topic of great interest.

Transition metal carbides have recently received increased attention as their properties resemble those of noble metal catalysts [11,12] and have shown to be effective catalysts for hydrogenolysis, hydrogenation, isomerization reactions, as well as electrocatalytic hydrogen evolution and HDO of biomass derived oxygenates, as recently reviewed in [12]. The introduction of carbon in the lattice of transition metals leads to an increase in the lattice constant, which leads to a contraction of the d-band. Through carburization the d-electron density of transition metals

* Corresponding author.

E-mail address: jlpinilla@icb.csic.es (J.L. Pinilla).

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.043>

Received 7 May 2018; Received in revised form 1 August 2018; Accepted 17 August 2018

Available online 18 August 2018

0926-3373/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

increases at the Fermi level, conferring to the parent metal an electron density similar to those of noble metals; and the higher the carbon content of the obtained materials, the higher the noble metal-like behavior [13–15]. Density functional theory studies have revealed that Mo₂C are particular suitable for heterogeneous catalyzed reactions where electron transfer is needed from the catalyst to the adsorbed reactant, characteristic of bond breaking reactions such as HDO [16,17].

The use of high-surface area supports allows to stabilize highly dispersed carbide nanoparticles, thus overcoming the drawbacks associated to the small surface area of the native Mo₂C [18]. In the case of carbon-based support materials, an additional advantage is that they can also serve as a carbon source for carburization, and H₂ can be used as carburization agent, being this method known as carbothermal hydrogen reduction (CHR) [19,20]. This avoids the use of hydrocarbons during the carburization stage, which may promote the formation of passivating carbon deposits on the catalytically active carbide surface [21].

Carbon-supported molybdenum carbides have been used in a number of reactions, such as HDO of bio-oils model compounds [22–29] and vegetable oils [23,24,30–33], dehydrogenation of methylcyclohexane [18], hydrodesulphurization of dibenzothiophene [33], hydrodenitrogenation of indole [34], deoxygenation or hydrogenation of guaiacol [28,35], lignin ethanolysis [36], H₂ production by hydrazine [37] or ethanol decomposition [38], steam reforming of methanol [21,39] and as electrocatalyst in hydrogen evolution reactions [32,40].

Among the different carbonaceous materials used as Mo₂C supports, activated carbons (AC) are the most widely used [19,24–26,28,30,31,35,36,41–43], although other materials such as carbon blacks (CB) [32,34,44], multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) [18,21,25,32,38,39,45,46], carbon nanofibers (CNF) [25,29,47,48] and ordered mesoporous carbons (OMC) [30,37] have also been tested.

Several parameters are involved in the carburization step, namely the carbon source, Mo loading, maximum carburization temperature, heating rate and carburization time, and all these variables are inter-related [44]. By changing these parameters is possible to tailor the Mo phases obtained after the carburization process. The formation of the β-Mo₂C phase, obtained at 900–1000 °C using an inert gas (N₂ or Ar) during the carburization process [47,48], can be achieved at lower carburization temperatures using a flow of H₂ (600–800 °C depending on the carbon support) [18,23,31,41,44]. The effect of the carburization parameters during the CHR using carbon supports as the carbon source and H₂ as carburization gas is mainly focused on the effect of the temperature, although this variable was shown to be dependent on the Mo loading [44]. As a general rule, higher carburization temperatures resulted in higher Mo contents (as a result of higher burn-off of the support) and larger Mo₂C crystallite sizes [18,23,41,44,49]. The latter has recently proven beneficial towards deoxygenation reactions [50]. Wang et al. studied the effect of the carburization temperature between 650 and 800 °C using an AC as catalytic support [23]. They found that the degree of crystallization of Mo₂C and the Mo loading increased with increased CHR temperature, but BET surface area significantly decreased at temperatures higher than 650 °C. Best results in the HDO of 4-methylphenol were obtained when the catalyst was carburized at 650 °C. Therefore, it can be inferred that a compromise between the formation of the carbide phase and the weight loss due to carbon consumption and the loss of the textural properties of the catalyst must be found. Nonetheless, other parameters such as the heating rate and the holding time at the maximum carburization temperature also may impact on the morphology of the resulting catalyst. For instance, Guill-Lopez et al. reported that when the heating rate was reduced from 10 to 1 °C/min, the carburization step was favoured and it resulted in larger Mo₂C crystallite sizes [44]. The authors claimed as the main cause the sintering of the carbide phase due to the prolonged exposure to the

carburization gas as a consequence of the lower heating rate and the relatively high maximum carburization temperature (840 °C). Pielaszek et al. studied the effect of the holding time (2 and 24 h) during carburization at 600 °C, observing a significant increase of the Mo₂C crystallite size (from 8 to 14 nm) [43]. From this brief bibliographic review, it is clear that the CHR parameters play a paramount role on the development of carbon supported Mo₂C catalysts, although their impact on the catalytic behaviour has been scarcely reported.

In this work, the preparation of catalysts based on molybdenum carbides supported on CNF was studied, emphasizing the formation of the carbide phase during the carburization process. The synthesis of Mo₂C/CNF catalyst was performed by carburization of ammonium heptamolybdate under H₂ flow and using CNF as carbon source. CNF has a crucial role in the catalyst synthesis aside from support purpose. Thus, two different parameters were studied in the catalyst carburization process, namely, the temperature and the heating rate. Then, the performance of the prepared catalysts was jointly evaluated in the HDO of guaiacol. Liquid products of the guaiacol HDO were identified and quantified by gas chromatography and the guaiacol conversion, product yields and HDO ratio of each catalyst were established.

2. Experimental

2.1. CNF synthesis and functionalization

CNF were produced by synthetic biogas decomposition (CH₄:CO₂; 50:50 v/v) over a Ni:Co:Al catalyst (33.5:33.5:33; wt. %). Decomposition was conducted in a rotary bed reactor at 650 °C using a weight hourly space velocity of 30 L_N/(g_{cat} h). As-produced CNF were purified by sonication with HCl (37%) at 60 °C during 4 h, followed by a functionalization step with HNO₃ (65%) at boiling point during 1 h [51]. After each step nanofibers were filtered (Whatman® cellulose filter; 0.2 μm), rinsed with distilled water until pH = 7, and dried at 80 °C overnight. The final material was denoted as CNF. The purification treatment aimed to remove the catalyst trapped in the CNF, while the functionalization treatment intended for creating oxygen groups over the nanofiber surface and facilitating the subsequent metal dispersion, as detailed in previous works [52,53].

2.2. Synthesis of Mo₂C catalysts

Mo₂C catalysts were prepared by incipient wetness impregnation followed by a carburization stage with H₂ as carburization agent (CHR) [23,50,54]. Purified CNF were impregnated with an aqueous solution of ammonium heptamolybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) and dried at 60 °C (impregnated material is called as AHM/CNF herein-after). The amount of impregnated AHM was calculated for a Mo loading of 10 wt. % after carburization. CNF/AHM were carburized in a fixed-bed quartz reactor under a stream of H₂ (100 mL/min) at different heating ramps (1, 2.5, 5 and 10 °C/min) and operating temperatures (550, 600, 650, 700 and 750 °C). Once reached the carburized temperature, the material was maintained for 1 h at the desired temperature, and then cooled to room temperature under pure N₂ flow. Then, the catalysts were passivated for 1 h using a flow of 1 vol. % O₂ in N₂ at room temperature and store until use.

2.3. Experimental facilities and HDO tests

The effects of carburization temperature and heating rate on the conversion of guaiacol, product yield and HDO ratio were calculated as follows:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{[(\text{initial moles of guaiacol in feed} - \text{moles of guaiacol in product}) / \text{initial moles of guaiacol in feed}] \times 100}$$
$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{total moles of product}}{\text{initial moles of guaiacol in feed}}$$

× 100

HDO ratio (%) = [(initial moles of oxygen in feed - moles of oxygen in product)/initial moles of oxygen in feed] × 100

Moles of O in product = \sum moles of product ·
number of O atoms in the product

The catalytic tests were performed in a 100 mL batch autoclave reactor (Autoclave Engineers). The reactor was loaded with 1.2 mL of guaiacol, 40 mL of n-decane and 0.2 g of catalyst. The reactor was purged with pure N₂ (Air Liquid, 99.999%) and then loaded with pure H₂ (Air Liquid, 99.999%) until a pressure of 20 bar. Then the temperature was raised at the desired temperature a heating rate of 10 °C/min, and the final H₂ pressure achieved was 32 bar. HDO experiments were performed at 300 °C for 2 h. The activity of CNF was also performed in order to determine the support catalytic effect on the guaiacol HDO.

After each experiment, catalyst was separated by filtration (Whatman® cellulose filter; 0.2 μm), rinsed with 50 mL pure ethanol, and the filtrate was chemically analyzed aiming the detection of intermediate reaction compounds.

For the characterization of the liquid phase after HDO reaction a CLARUS 580 gas chromatograph (Perkin Elmer) equipped with a 30 m long and 250 μm diameter Elite-5 column (crossbond: 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane). The sample was introduced to the oven employing a split ratio of 19/1 at 275 °C and measured by a flame ionization detector (FID) at 330 °C. He was employed as a carried gas to introduce the vaporized sample into the column, 40 °C was set at initial temperature, ramped to 275 °C by 5 °C/min to achieve a good peak separation, further ramped to 330 °C by 15 °C/min and held at it for 5 min to ensure the complete elution of all products presents in the sample.

Reaction products were identified in a Varian CP 3800 GC coupled with a Varian Saturn 2200 mass spectrometer (MS) by comparison with the spectrum found in the instrument library. The GC/MS was fitted with the same column as the GC-FID and operated using the same temperature program. Quantification of reaction products was performed by establishing GC response factors of cyclohexane, benzene, toluene, guaiacol, n-decane and catechol, by injection of known concentrations.

Tests to assess experimental repeatability and to determine random error were carried out (conversion standard deviation, σ = 0.033).

2.4. Characterization techniques

The carburization reaction was studied by thermogravimetric analysis (TGA) using 10 ± 1 mg of CNF/AHM as starting material. The mass losses were recorded in a TG 209 F1 Libra (NETZSCH®) thermobalance under a flow of 50 mL/min of H₂/He (10% v/v). Temperatures of 550, 600, 650, 700 and 750 °C were studied using a heating ramp of 10 °C/min. In addition, samples were kept at set point temperature during 10 h. The gases released during the carburization were qualitatively measured with an AutoChem Analyzer II 2920 (MICROMETRICS®) from room temperature to 1000 °C using a heating rate of 10 °C/min.

The textural properties of the support and the catalysts were measured by N₂- physisorption at 77 K in a Micrometrics ASAP2020 apparatus. The specific surface area (S_{BET}) was calculated by applying the BET method to the respective N₂ adsorption isotherm. The total pore volume (V_t) was calculated at a relative pressure of P/P₀ > 0.994. Size pore distribution was obtained applying the BJH method to the desorption isotherm.

The crystallite size, phase composition and structure of final catalysts were studied by X-ray diffraction (XRD) employing a Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer equipped with Ni-filtered CuK_α

radiation and a secondary graphite monochromator. The scans were performed using a range of 20–80° each 0.05° every 3 s. The crystal size was processed using DIFRAC PLUS EVA 8.0 and TOPAS software.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) patterns were obtained in an ESCAPlus (OMICROM) spectrometer equipped with a hemispherical electron energy analyzer. X-ray was operated at 225 W (15 mA and 15 KV) using a non-monochromatized MgAl_α (hν = 1486.7 eV) under vacuum (< 5 × 10⁻⁹ Torr). Deconvolutions and processing of XPS spectra were performed by CASA XPS software using Shirley type background, peak fitting, identification and quantification.

The metal composition of catalysts was obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-EOS); the sample was prepared by sodium peroxide fusion procedure and introduced to Spectroblue (AMETEK) for the quantification.

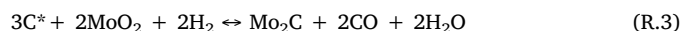
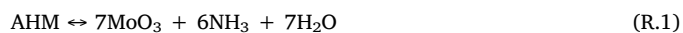
The morphology of catalysts was observed by transmission electron microscope (TEM) and scanning transmission electron microscope (STEM) techniques. TEM and STEM images were captured using JELO-2000 FXII microscope operating at 200 KeV equipped with EDX and Tecnai F30 (FEI) at 300 KeV, respectively. For both techniques, samples were supported in a copper grids covered with a lacey amorphous carbon film.

3. Results and discussion

3.1. Effect of the carburization temperature on the HDO of guaiacol

CNF used as catalysts support showed fishbone-type morphology (see Figs. S1 and S2 in the Supplementary Information), with an average outer diameter around 30 nm and the presence of an inner hollow, opened at its ends as consequence of metal removal after the purification and oxidation treatments. In addition, a S_{BET} of 98.7 m²/g and a V_t of 0.392 m³/g were measured by N₂ physisorption for the purified CNF, whose pore distribution (see Fig. S3 in the Supplementary Information) showed the presence of micropores, related to the free internal volume and the wall roughness of the nanofibers, and mesopores, centered on 30 nm and due to the crosslink of the nanofilaments.

CNF were impregnated with AHM (CNF/AHM) and carburized under an H₂/He (10% v/v) flow in thermobalance at different temperatures. This technique allows to outline the weight changes suffered by the sample during the carburization process. TGA carried out at different carburization temperatures in the range 550–750 °C and the differential thermogravimetry (DTG) curve of the analysis at 750 °C are shown in Fig. 1a and b, respectively. According to TGA curves, three zones of mass loss were delimited, which are related to three different reduction stages [18,21,50]: Zone I corresponds to the degradation of AHM into MoO₃ (around 204 °C; reaction R.1); Zone II shows the reduction of MoO₃ into MoO₂ (200–560 °C) that presents a maximum at 468 °C (reaction R.2); and Zone III is related to the transformation of MoO₂ into Mo₂C (560–750 °C) showing a maximum at 686 °C (reaction R.3).



The TGA performed below 650 °C (500 and 600 °C) only reached the two first mass loss zones, indicating that AHM was completely transformed into MoO₂. A further increase in the final temperature allowed to complete the carburization of MoO₂ into Mo₂C. To confirm this, AHM/CNF sample was carburized from room temperature up to 1000 °C in a thermobalance coupled with MS. The composition of the gas stream produced during the test is shown in Fig. 2. A small contribution of CO₂ (m/z = 44) was also detected due to the reduction of oxygenated functional groups created during the functionalization of CNF. NH₃ signal (m/z = 17) was related to the decomposition of AHM

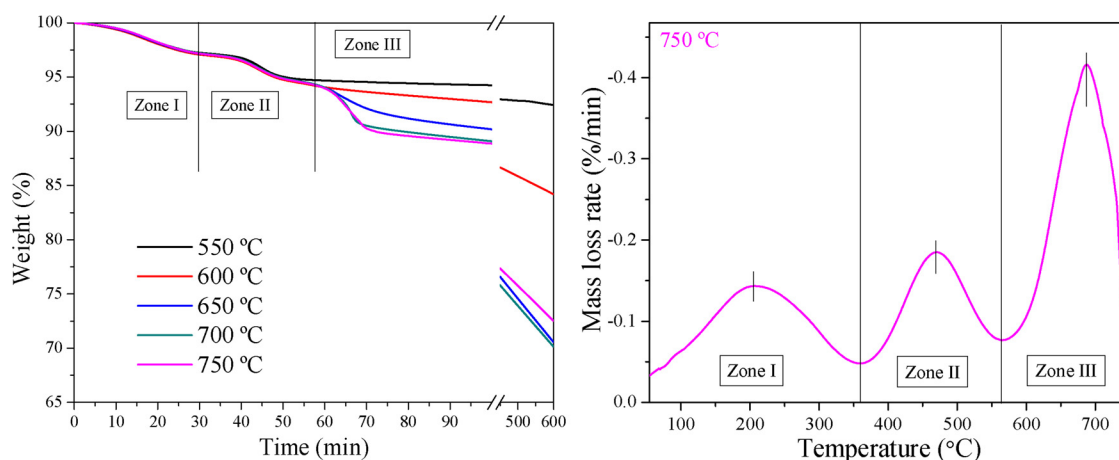


Fig. 1. TGA profiles of CNF/AHM: a) loss mass registered over time at five different temperatures; b) DTG profile of the sample carburized at 750 °C.

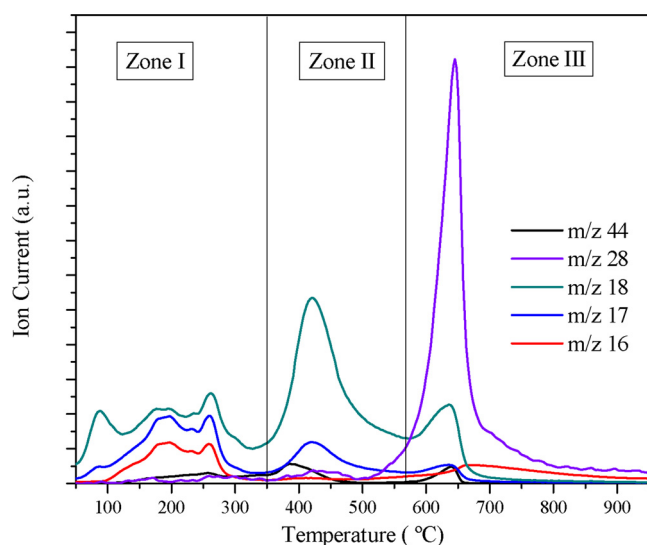


Fig. 2. MS profiles of CNF/AHM during carburization.

to MoO_3 [55], and it was detected in the 100–300 °C interval. A small $m/z = 17$ peak detected at ca. 425 °C is attributed to OH fragments from $m/z = 18$ and therefore can be considered a secondary signal of water [56]. CO signal ($m/z = 28$) started around 500 °C and showed a maximum at 645 °C. CO was related to the transformation of MoO_2 to Mo_2C , and it was accompanied with the formation of H_2O ($m/z = 18$), according to the reaction R.3 [41]. H_2O signal ($m/z = 18$) showed four peaks: a first peak at 80–200 °C related to the sample moisture, and three remaining peaks related to the three reduction zones mentioned above. Besides, CH_4 signal ($m/z = 16$) detected was produced by the gasification of the support catalyzed by Mo_2C [21,23,41,57]. Due to carbon gasification, a progressive mass loss at high temperature and operating time was recorded by TGA (Fig. 1a). At 550 and 600 °C, the weight loss after 10 h was less than those obtained at temperatures at which Mo_2C was formed. The degree of gasification was determined from the weight loss measured during the CHR of the AHM/CNF samples (discounting from the total weight loss the weight loss associated to the transformation of AHM into Mo_2C) (Supporting Information, Table S1), confirming that it increased as the carburization temperature did.

The XRD patterns of catalysts obtained after carburization carried out in a fixed-bed quartz reactor for 1 h (to minimize the gasification effect) are shown in Fig. 3. Catalysts showed the characteristic reflections of the planes: (002), (100), (101), (004) and (110) of the graphite phase of the CNF [58]. The diffractograms also showed reflections attributed to the molybdenum carbide ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$) and molybdenum oxide

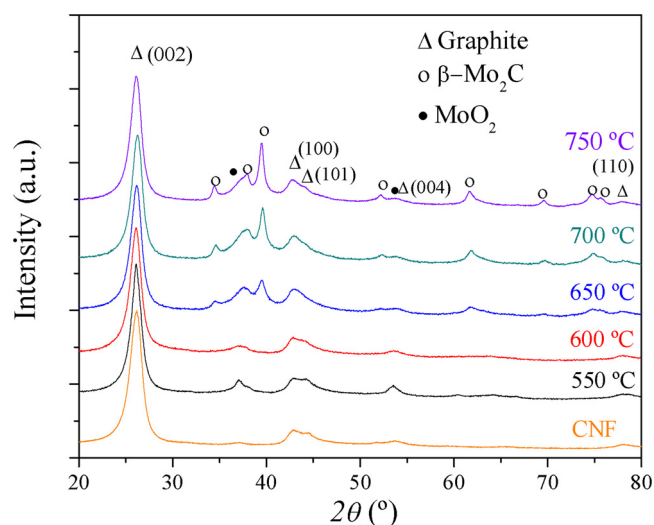


Fig. 3. XRD patterns for the catalysts carburized at different temperatures using a heating rate of 1 °C/min and held on set point for 1 h.

(MoO_2) phases [28]. Mo_2C reflections detected correspond to the $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ phase (hcp structure) with its most intensive peak at 39.4° [59]. XRD patterns showed the MoO_2 transformation during the carburization process as a function of the operating temperature, while $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ phase was only detected at temperatures above 650 °C. Catalysts carburized at temperatures over 650 °C showed a decrease on the intensity of MoO_2 signal and an increase of $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ peaks, indicating larger $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ crystals (see Table 1). Thus, the $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ crystal size increased from 6.7 to 10.9 nm as the carburization temperature was raised from 650 to 750 °C. The Mo content in the catalysts was in the range

Table 1

Crystal sizes of molybdenum carbide and oxide and molybdenum amount determined by XRD and ICP-OES, respectively, for catalysts carburized at different temperatures.

Carburization temperature (°C)	XRD		ICP-OES Mo (wt. %)	N ₂ physisorption	
	$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (nm)	MoO_2 (nm)		S _{BET} (m ² /g)	V _t (m ³ /g)
550	–	4.3	10.0	57.4	0.362
600	–	2.7	10.3	56.2	0.352
650	6.7	2.5	11.6	65.1	0.395
700	9.1	2.0	12.4	62.0	0.353
750	10.9	2.0	12.9	64.2	0.398

10.0–12.9 wt. % according to the ICP-OES analyses (Table 1). Previous works showed that carbonaceous supports may suffer gasification during the carburization process at relatively high temperatures [23,41], as discussed above (see Fig. 1). In this work the carbon gasification started from 525 °C, so the catalysts carburized at 550 °C presented a Mo content close to the nominal (10 wt. %), while the catalysts carburized at higher temperatures showed a slightly higher Mo content (around 12 wt. %) due to the gasification of the support.

After the carburization, the S_{BET} of the catalysts was determined by N_2 physisorption (Table 1). These results highlighted the loss of S_{BET} with respect to that presented by the CNF before carburization and impregnation (98.7 m^2/g). The loss in S_{BET} has been already observed in the carburization process using an AC as support/carbon precursor [23]. However, the catalysts carburized at lower temperatures (550 and 600 °C) showed S_{BET} around 56–57 m^2/g , slightly lower than those presented by the sample carburized at higher temperatures (650 °C and above) which were around 62–65 m^2/g . Such increase, despite the disappearance of the support into the $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ phase, might be due to a slight support gasification which promotes the formation of defects and exposes internal surfaces of the carbon nanofibers. On the other hand, the V_t of the catalysts ranged from 0.352 to 0.398 m^3/g , and their pore size distributions were similar to that of the starting CNF (see Fig. S3 in the Supplementary Information).

In order to determine the Mo surface content and oxidation state of the carburized samples, XPS analyses were performed. The deconvolution of the Mo3d XPS region and the survey composition of catalysts carburized at different temperatures are shown in Fig. 4 and Table 2, respectively. The surface Mo content determined by XPS and the Mo/C ratio increased with the carburization temperature, indicating a better Mo dispersion and thus higher amount of available Mo active sites. As for the Mo3d deconvolution, all catalysts showed four components related to different Mo oxidation states: Mo^{2+} (227.5–228.4 eV), $\text{Mo}^{\delta+}$ (229.3 eV), Mo^{4+} (230.1–230.4 eV) and Mo^{6+} (232.5–232.9 eV). Mo^0 (227.0 \pm 0.1 eV) was not observed in any case. $\text{Mo}^{\delta+}$ state ($2+ < \delta+ < 4+$) corresponds to an intermediate between the Mo_2O (Mo^{4+}) and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (Mo^{2+}) phases and was attributed to the existence of a Mo oxycarbide phase [23,60]. Although catalysts carburized at 700 and 750 °C showed similar Mo/C ratio, the latter had a higher Mo^{2+} concentration. The XPS results were in accordance with those of XRD and TGA as they confirmed that a higher $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ percentage was obtained at higher carburization temperatures. Nevertheless, a small amount of $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ for the catalysts carburized below 650 °C was

identified.

In conclusion, the MoO_2 carburization process using CNF as carbon source started around 550 °C, although it was not transformed directly into $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, but instead passed through the formation of an oxycarbide phase as intermediate state, which started to reduce to $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ beyond 650 °C. Thus, the catalysts carburized at 550, 600 and 650 °C mainly contained MoO_2 and the Mo oxycarbide phases, while the catalysts carburized at higher temperatures contained a mixture of both Mo oxycarbide and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ phases. Mo^{6+} , ascribed to the MoO_3 phase, was attributed to the passivation performed after the carburization process, the reason why it was detected in all the catalysts synthesized for this work. The removal of this passivation layer using an Ar sputtering pretreatment before the XPS measurement was discarded due to the secondary formation of $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ phase, as previously reported [61] (see Fig. S4 in the Supplementary Information).

Regarding the microscopy analysis, TEM and STEM images are shown in Figs. 5 and 6, respectively. Samples showed, independently of the carburization temperature used in the synthesis, molybdenum particles (darker zones in the TEM image) of different sizes and shapes both covering the outer surface and in the inner hollow of the carbon nanofiber (this can be easily clearly observed in Fig. 5b, d and f). It is thus confirmed that the molybdenum precursor also impregnated the nucleus of the carbon nanofiber, a location that seemed to favor the formation of larger and more carburized particles than those observed on the outer surface. High-temperature carburized catalysts showed darker (high crystallinity) and more spherical particles of ca. 10 nm (Fig. 5f) than those observed on catalysts carburized at lower temperatures (Fig. 5b and d), over which flake shape, less crystalline (less dark on TEM images) larger particles were observed. At a carburization of 700 °C (see Fig. S5 in the Supplementary Information), no morphological differences were observed with respect to the TEM images of catalysts carburized at 750 °C. In addition, very small nanoparticles (< 2 nm) were perceived by HRTEM evenly covering the CNF for the catalysts carburized at higher temperatures: 650 and 750 °C (see circles in Fig. 5c and e). These nanoparticles were better resolved by STEM, where the small particles (bright spots) were clearly observed coating the surface of all catalysts (Fig. 6a, c and e), even on the catalyst carburized at 550 °C whose nanoparticles were barely observed by TEM due to the less compact structure of the molybdenum oxide (Fig. 5a). The brightness of those small spherical nanoparticles was attributed to their metallic composition which corresponded to molybdenum-based phases (oxide, oxycarbide or carbide). Like by TEM, differences were also found by this technique: brighter and spherical particles were observed over catalysts carburized at high carburization temperatures (Fig. 6f), contrasting with less brighter and elongated particles detected over catalysts at lower temperatures (Fig. 6b and d). EDX of some representative samples (Fig. S6 in Supporting Information) confirmed the presence of Mo particles either inside the tube cavities or in the outer walls of the CNF.

The catalyst's performance was studied in the HDO of guaiacol at 300 °C and 20 bar of H_2 (initial pressure at room temperature). Guaiacol conversion, yields to products and HDO ratio obtained of the catalysts carburized at different temperatures are shown in Fig. 7. For comparison reasons, the catalytic performance of the CNF support was measured separately in the HDO of guaiacol, achieving a 10.0% of conversion after 2 h of reaction. The liquid phase yields determined by GC were: phenol (0.6 wt. %), catechol (0.7 wt. %) and toluene as the main product (3.8 wt. %). Others, such as volatiles and cracking products were determined by difference (4.9 wt. %). The production of toluene from guaiacol over the bare CNF support can occur by three reaction pathways: 1) partial deoxygenation of guaiacol to cresols followed by dehydroxylation to toluene, 2) dehydroxylation of guaiacol followed by deoxygenation to toluene or 3) simultaneous deoxygenation and dehydroxylation of guaiacol to toluene [62,63]. Since no cresols or anisole (intermediate products) were detected by GC-MS, two scenarios seem possible: 1) the intermediate reactions were very fast this way

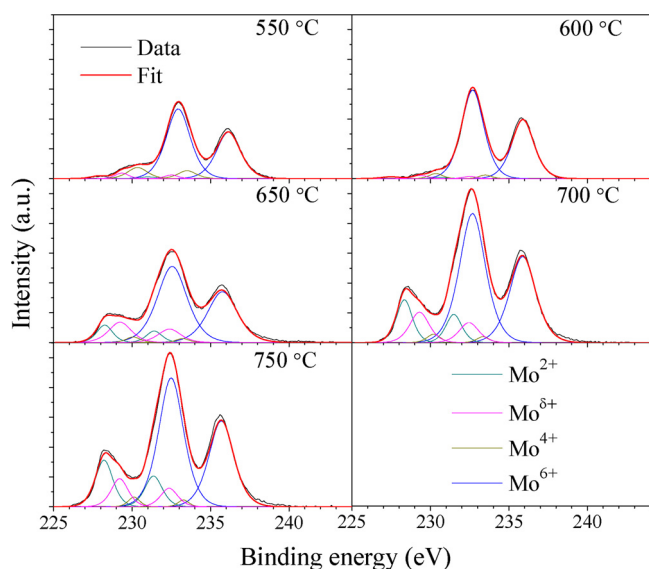


Fig. 4. Deconvolution of Mo3d XPS spectra for catalysts carburized at different temperatures. Carburization carried out in the fixed-bed quartz reactor.

Table 2
Molybdenum oxidation state and atomic composition determined by XPS for catalysts carburized at different temperatures.

Carburization temperature (°C)	Mo species (at. %)				Composition (at. %)			Mo/C
	Mo ²⁺	Mo ^{δ+}	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo	O	C	
550	2.3	3.7	10.9	83.2	1.0	3.2	95.8	0.010
600	1.7	2.2	3.3	92.9	1.0	2.7	96.4	0.010
650	6.0	18.6	2.4	73.0	1.5	4.3	94.2	0.016
700	14.8	12.5	2.1	70.6	2.4	5.2	92.4	0.026
750	17.7	10.4	2.4	69.5	2.3	5.1	92.7	0.025

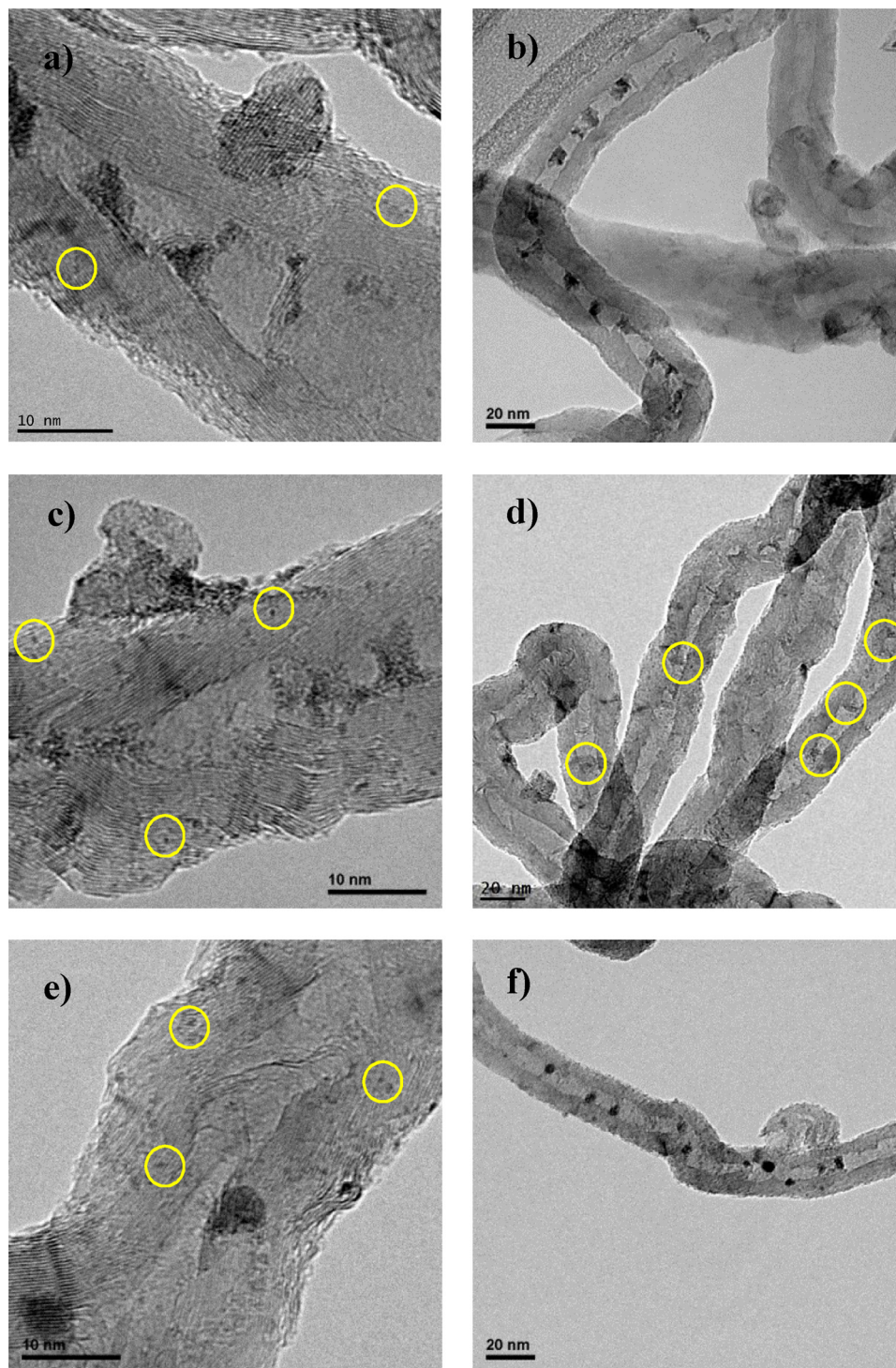


Fig. 5. HRTEM images of catalysts carburized at: (a,b) 550 °C, (c,d) 600 °C and (e,f) 750 °C.

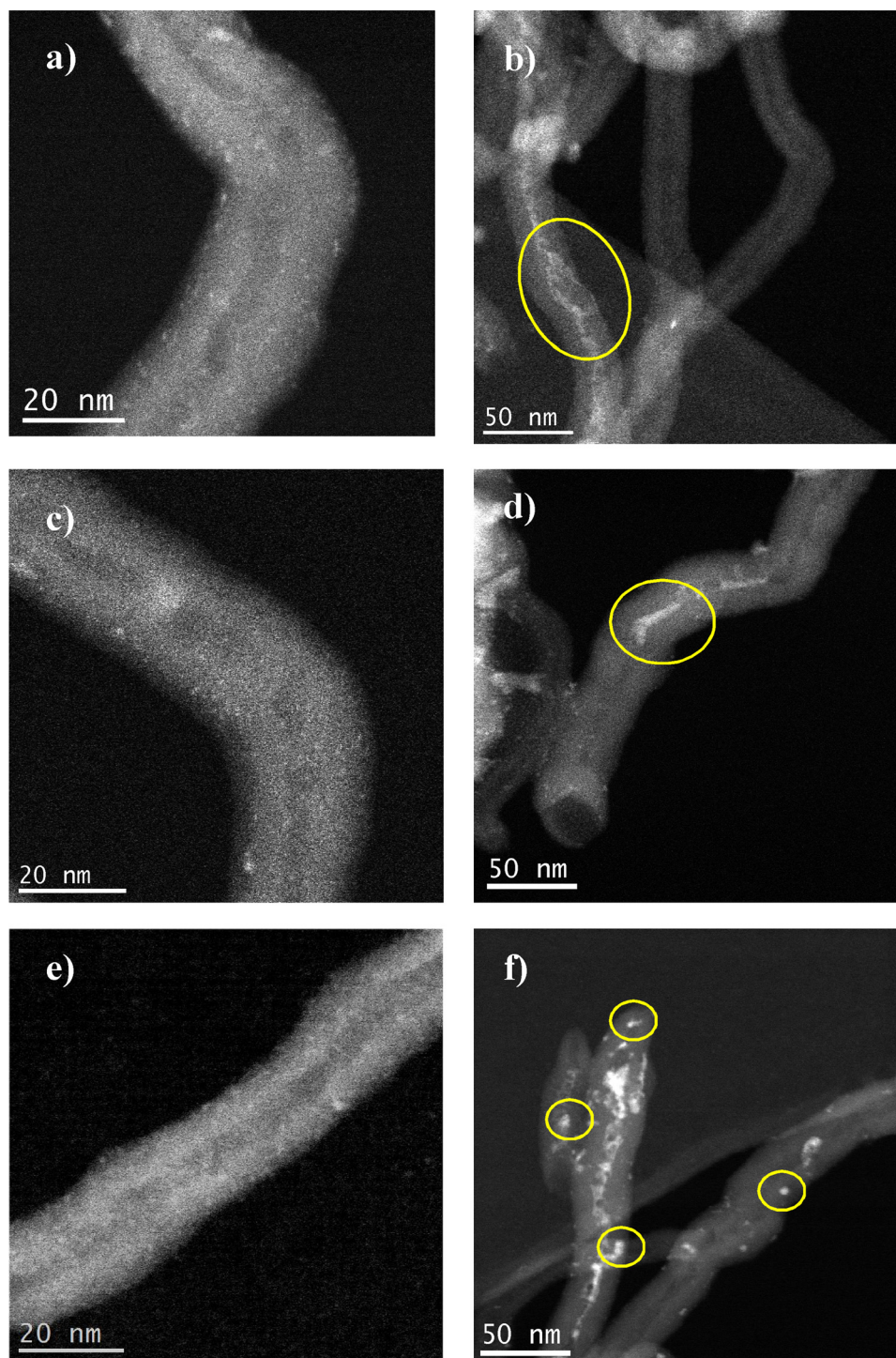


Fig. 6. STEM images of catalysts carburized at: (a,b) 550 °C, (c,d) 600 °C and (e,f) 750 °C.

explaining the non-detection of intermediate products (cresols or anisole) or 2) the conversion of guaiacol was low allowing for the full conversion of intermediate products to toluene. Following this train of thinking, the results indicate that intermediate products (cresols or anisole) were fully converted into toluene, since the conversion of guaiacol into liquid products was only 5.1%. However, the possibility of simultaneous deoxygenation and dehydroxylation of guaiacol to toluene cannot be fully discarded. In fact, it is known simultaneous dehydration-decarboxylation reactions can occur over acidic zeolites [62]. By the evolution of CO₂ during TPD analysis, the existence of acid sites over the bare CNF support was demonstrated, which could have

catalyzed the conversion of guaiacol into toluene. The low acidity of such sites may justify the corresponding low overall conversion (10%). In catalytic experiments involving the Mo catalysts, the conversion obtained increased and the final products changed drastically. The catalytic activity increased as the carburization temperature did, presumably due to the increase in the β -Mo₂C size and its concentration in the catalyst as previously shown by XRD and XPS, respectively. This resulted in the increase in the number and quality of β -Mo₂C noble-metal like sites [15]. In order to take into account the relatively small differences in Mo content (between 10 and 13 wt. %, as shown in Table 1), we have normalized the guaiacol conversion and the

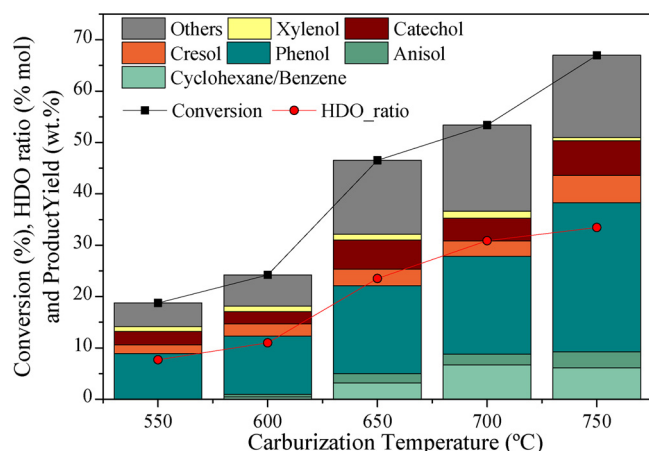


Fig. 7. Guaiacol conversion, yields to products and HDO ratio for the catalysts carburized at different temperatures. HDO: 300 °C, 20 bar of H₂ and 2 h of reaction.

formation of partially deoxygenated products per amount of Mo present in the catalysts, as shown in Table S2 in the Supporting Information. These data confirmed the previous observation related to the superior catalytic activity of the catalyst carburized at the highest temperature.

Moreover, for all catalysts, phenol (8.9–29.0 wt. %) was the main product detected together with lower quantities of new products (not observed using the bare CNF support) such as *o*-cresol and *p*-cresols (denoted as cresols), anisole, cyclohexane and benzene. Soluble higher molecular weight products that could not be detected by GC were grouped as “others” [47], and calculated by the difference in mass balance (see Table S3 in Supporting Information). Carbon balance was also calculated and it typically closed between 88 and 95% (Table S3 in Supporting Information).

Considering the reaction products obtained in the liquid phase, different reaction pathways could be differentiated (Fig. 8): HDO reactions (HDO) and reactions of demethylation/methyl substitution of guaiacol and products (MET). MET product yields (catechol, xylenol and cresols) were in the range of 5.3–12.7 wt.%, while HDO product yields (cyclohexane + benzene, anisole and phenol) accounted for 8.9–38.2 wt. %, depending on catalyst carburization temperature.

The main products obtained using the developed Mo catalysts were HDO products such as phenol, anisole and benzene, while MET products (cresols, catechol and xylenol) were formed in much less amount, regardless of the carburization temperature. These results clearly pointed out that Mo based catalysts favoured the direct cleavage of Ar–OCH₃ bond rather than the removal of the phenolic group (Ar–OH), as previously reported for Mo₂C [47] or MoO₂ based catalysts [22].

The formation of cyclohexane and benzene was achieved using catalysts carburized over 600 °C. These catalysts reached a successful carburization of AHM, showing a higher concentration of β-Mo₂C at the

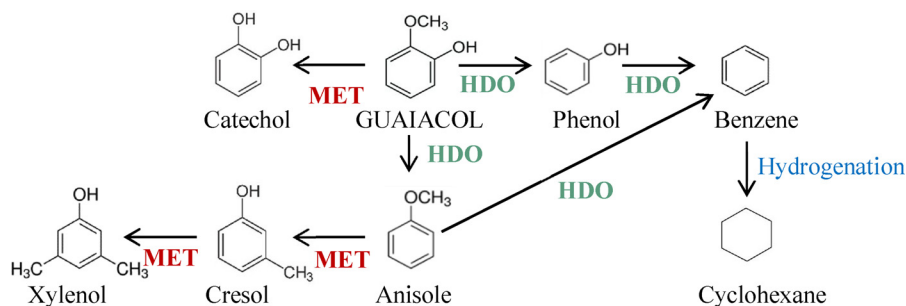


Fig. 8. Simplified scheme of the products obtained after HDO of guaiacol divided in: demethylation/methyl substitution products (MET) and hydrodeoxygenation products (HDO).

expense of the molybdenum oxycarbide phase transformation. Likewise, catalysts carburized at 550 °C also achieved higher selectivities to hydrodeoxygenated compounds than to MET products, indicating that molybdenum oxycarbide also presents HDO activity, but was lower than that of the β-Mo₂C phase. In all cases, phenol was the main product obtained after HDO, and its yield increased with the carburization temperature of the catalysts. Phenol is a high value product produced at large scale in petroleum refineries, and is extensively used as precursor to obtain processed materials such as plastics, polymers, herbicides, cosmetics and pharmaceuticals, among others [64]. As MET products, catechol (2.3–6.7 wt. %), xylenol (0.6–1.3 wt. %) and cresols (2.3–5.3 wt. %) were obtained. Catechol has importance as chemical product used in the production of pesticides and as precursor of perfumes and drugs [65,66]. These results clearly showed the importance of reaching 650 °C during the carburization process in order to achieve β-Mo₂C phase and exert the catalytic effect evidenced by the differences in product yields and conversion.

3.2. Effect of the carburization heating ramp on the HDO of guaiacol

Considering the results of previous section, a new set of catalysts was prepared using four different carburization heating rates (1, 2.5, 5 and 10 °C/min) and the carburization temperature at which the best behaviour in the guaiacol HDO was obtained (750 °C; see Fig. 7). Both the techniques used to characterize the catalysts and the operating conditions used in the HDO experiments were identical to those used in the previous section. Even though same crystallographic phases were detected at all tested heating rates (see Fig. 9), differences in the crystal sizes were observed. Crystal sizes measured by XRD are summarized in Table 3. Lower heating rates imply longer times until the set point temperature is reached, being thus the carburization more effective and larger the β-Mo₂C formed. The carburization performed using 1 °C/min formed larger β-Mo₂C crystals (10.9 nm) than those obtained using 10 °C/min (6.5 nm). Similar patterns and crystal sizes were obtained from the catalysts carburized employing faster heating rates (10 °C/min and 5 °C/min). Regarding ICP-OES results (Table 3), slightly higher molybdenum contents were obtained when the catalysts were carburized at lower heating rates. As mentioned in the previous section, catalysts suffered slight gasification during the carburization process (Fig. 1), which explains the differences on the Mo content. Thus, the catalyst carburized at low heating rates (1 and 2.5 °C/min), which implied longer gasification times, showed higher deviations from the nominal Mo content (10%).

As for the textural properties, similar S_{BET} (Table 3) were observed in catalysts carburized at different heating rates: the lowest S_{BET} (64.2 m²/g) was obtained for the slowest heating rate (1 °C/min). Likewise, no significant differences were found in their size porous distribution (see Figure S7 in the Supplementary Information).

The deconvolution of the Mo3d region of the catalyst XPS spectra and their atomic composition are shown in Fig. 10 and Table 4, respectively. Although the surface Mo content of this set of catalysts was

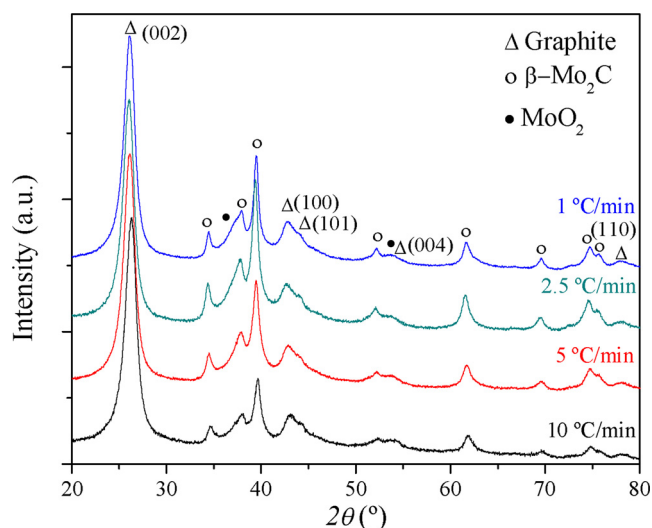


Fig. 9. XRD patterns for the catalysts carburized at 750 °C and different heating rates.

Table 3

XRD and ICP-OES results of the catalysts carburized at 750 °C and different heating rates.

Heating rate (°C/min)	XRD		ICP-OES	N ₂ physisorption	
	β-Mo ₂ C (nm)	MoO ₂ (nm)		Mo (wt. %)	S _{BET} (m ² /g)
1	10.9	2.0	12.9	64.2	0.398
2.5	7.6	2.5	12.7	67.1	0.412
5	7.0	1.8	11.7	68.4	0.404
10	6.5	1.7	11.5	68.4	0.423

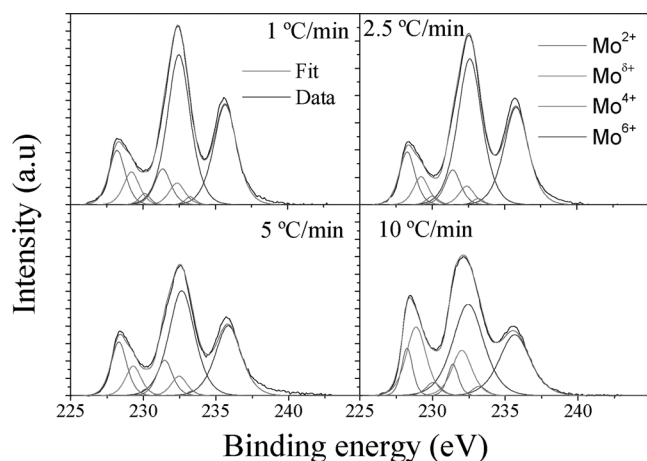


Fig. 10. Deconvolutions of Mo3d XPS spectra for the catalysts carburized at 750 °C and different heating rates.

Table 4

Molybdenum oxidation state and atomic composition calculated by XPS for the catalysts carburized at 750 °C and different heating rates.

Heating rate (°C/min)	Mo species (at. %)				Composition (at. %)			Mo/C
	Mo ²⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁶⁺	Mo	O	C	
1	17.7	10.4	2.4	63.5	2.3	5.1	92.7	0.025
2.5	16.9	8.6	2.0	72.5	1.8	4.6	93.6	0.019
5	20.7	11.3	4.5	66.5	1.9	3.9	94.2	0.020
10	19.9	21.2	1.5	57.5	2.0	3.8	94.2	0.021

similar (around 2 at. %), the catalyst carburized using 1 °C/min obtained the highest value (2.3 at. %). This sample also showed the highest Mo/C ratio. The Mo oxidation state was determined by deconvolution of the Mo3d region of the XPS spectra in which all the catalysts showed Mo⁶⁺ (MoO₃) as result of passivation. However, the carbide phase was higher than the oxycarbide phase (Mo²⁺ > Mo⁴⁺) for any heating rate employed. In addition, a small amount of Mo⁴⁺ (MoO₂) was identified.

The HRTEM images of the catalysts carburized at slowest (1 °C/min) and fastest (10 °C/min) heating rates can be found in Figure S8 (see Supplementary Information); however, no significant visual differences between the samples were found. Fig. 11 shows the STEM images taken to the catalysts carburized at 2.5 and 10 °C/min, revealing the existence of small Mo nanoparticles (lower than 2 nm) homogeneously covering the surface of the CNF.

Regarding the catalytic tests (Fig. 12), HDO products were formed in higher concentrations than MET products for all catalysts, being again phenol the main product obtained (18.0–38.2 wt.%). In these tests, carbon balance typically closed between 88 and 95% (Table S5 in Supporting Information). Cyclohexane and benzene were also obtained as final HDO products. Conversion and HDO ratios showed that an adequate crystal growth of β-Mo₂C crystals (see Table 3) was attained by using low heating rates. These results were consistent with the characterization, since the catalysts carburized at heating rates of 2.5, 5 and 10 °C/min hardly showed differences in HDO product distribution. These three catalysts had similar Mo surface contents and β-Mo₂C crystal sizes (around 7 nm); as consequence, they showed similar yields to HDO products and conversion. However, the catalyst carburized at 2.5 °C/min showed a higher guaiacol conversion (45%) than the other two, what was attributed to the slightly higher Mo content (as confirmed in Table S4 in the Supporting Information where the guaiacol conversion and the formation of deoxygenated products per amount of Mo present in the catalysts is shown) and the larger Mo₂C crystal size obtained after carburization process (see Table 3).

The use of slower heating rates favoured the formation of larger β-Mo₂C crystals that resulted in an improvement of the catalytic activity (Fig. 12 and Table S4 in the Supporting Information). Likewise, crystal sizes up to 10 nm showed the best catalytic behaviour (67% of guaiacol conversion and 55% HDO product yield), increasing the HDO ratio to 33%.

4. Conclusions

Molybdenum carbide catalysts supported on carbon nanofibers (β-Mo₂C/CNF) were synthesized employing different carburization temperatures and heating rates, and their behaviour in the HDO of guaiacol was tested.

- The carburization temperature had a direct effect on the formation of Mo carbides both in the content of this phase and in its crystallite size and structure. β-Mo₂C was only obtained for catalysts where the carburization of ammonium heptamolybdate was carried out at temperatures above 650 °C, which showed higher catalytic activity in the HDO of guaiacol. Likewise, XPS revealed the existence of molybdenum oxycarbide as intermediate in the MoO₂ carburization into β-Mo₂C. Both Mo species, oxide and oxycarbide, were in larger amounts in catalysts carburized at 550 and 600 °C, which showed a low catalytic behaviour in the HDO of guaiacol, reaching yields to HDO products and guaiacol conversions below 17 and 24%, respectively.
- The heating rate proved to be decisive in the β-Mo₂C crystal size: slower heating rates formed larger crystallites; however, it had no influence on the Mo oxidation state, where β-Mo₂C and Mo oxycarbide were the predominant phases detected by XPS. Hence, the catalyst carburized at the slowest heating rate showed the largest β-Mo₂C crystallites (above 10 nm) and achieved the best catalytic

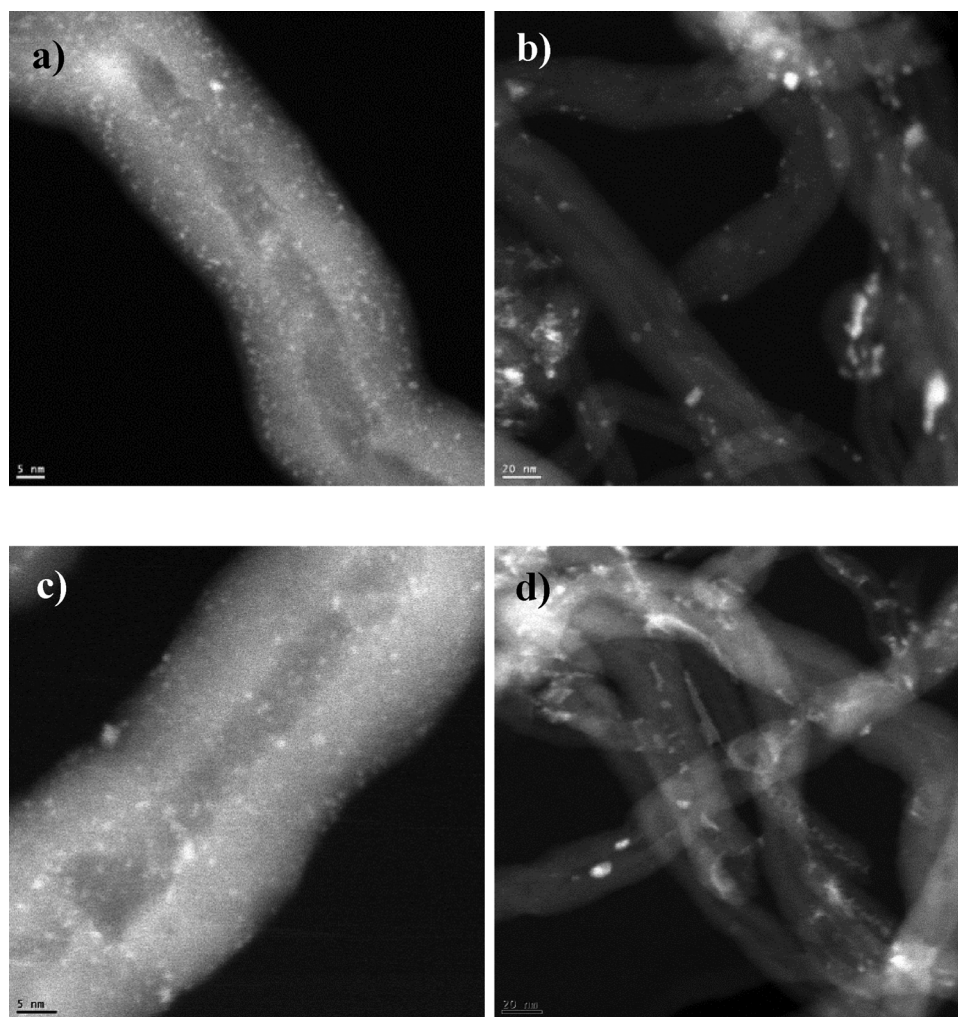


Fig. 11. STEM images of the catalyst carburized at 750 °C and different heating rates: (a,b) carburized at 10 °C/min and (c,d) at 1 °C/min.

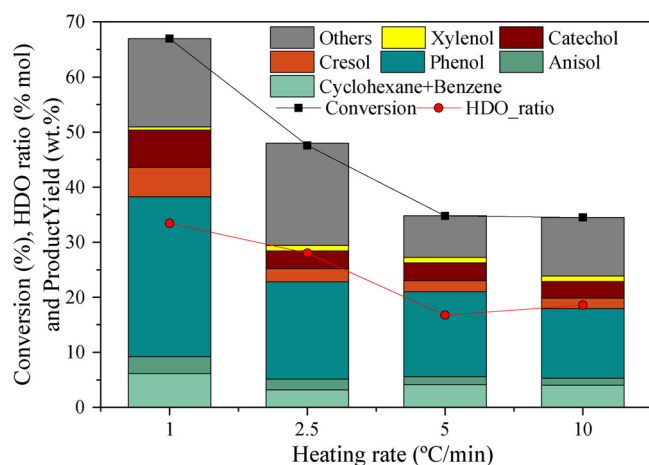


Fig. 12. Guaiacol conversion, yields to products and HDO ratio for the catalysts carburized at 750 °C and different heating rates. HDO: 300 °C, 20 bar of H₂ and 2 h of reaction.

behaviour: yields to HDO and MET products of 52 and 15%, respectively, and phenol as the main product with a yield of 39%.

- Catalysts proved that HDO products formation was the main reaction pathway in any case. Catalysts with β -Mo₂C crystals favoured the formation of complete deoxygenated products (cyclohexane and benzene). Meanwhile CNF presented a low catalytic activity

reaching a guaiacol conversion of 10% and the formation of toluene as the main product with a yield of 5%, the best catalyst, carburized at 750 °C using a heating rate of 1 °C/min, achieved a guaiacol conversion and a HDO ratio of 67% and 33%, respectively.

Acknowledgements

This work was funded by FEDER and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2014-52189-C02-01-R and ENE2017-83854-R). EO thanks for the award of her PhD under the frame of the aforementioned project. JLP thanks MINECO for his Ramon y Cajal research contract (RYC-2013-12494). The microscopy works have been conducted in the “Laboratorio de Microscopías Avanzadas” at “Instituto de Nanociencia de Aragón - Universidad de Zaragoza”. Authors acknowledge the LMA-INA for offering access to their instruments and expertise. RM is extremely grateful to ICB for partially financing his short term mission at the institution.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.043>.

References

- [1] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *Catal. Sustain. Energy* (2012) 28.

- [2] Q. Lu, W.-Z. Li, X.-F. Zhu, Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 1376–1383.
- [3] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B.C. Gates, M.R. Rahimpour, Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 103–129.
- [4] K.L. Deutsch, B.H. Shanks, Hydrodeoxygenation of lignin model compounds over a copper chromite catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 447–448 (2012) 144–150.
- [5] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Appl. Catal. A Gen.* 397 (2011) 1–12.
- [6] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4171–4186.
- [7] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 1–19.
- [8] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catal. Today* 147 (2009) 239–246.
- [9] A.B. Dongil, I.T. Ghampon, R. Garcia, J.L.G. Fierro, N. Escalona, Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/carbon catalysts: effect of the support and Ni loading, *RSC Adv.* 6 (2016) 2611–2623.
- [10] P.M. Mortensen, H.W.P. de Carvalho, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, A.D. Jensen, Activity and stability of Mo₂C/ZrO₂ as catalyst for hydrodeoxygenation of mixtures of phenol and 1-octanol, *J. Catal.* 328 (2015) 208–215.
- [11] E. Furimsky, Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing, *Appl. Catal. A Gen.* 240 (2003) 1–28.
- [12] M.M. Sullivan, C.-J. Chen, A. Bhan, Catalytic deoxygenation on transition metal carbide catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 602–616.
- [13] V. Heine, $d\text{-}f$ interaction in transition metals, *Phys. Rev.* 153 (1967) 673–682.
- [14] J.E. Houston, G.E. Laramore, R.L. Park, Surface electronic properties of Tungsten, Tungsten Carbide, and platinum, *Science* 185 (1974) 258–260.
- [15] J.-S. Choi, G. Bugli, G. Djéga-Mariadassou, Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides, *J. Catal.* 193 (2000) 238–247.
- [16] J.R.d.S. Politi, F. Vines, J.A. Rodríguez, F. Illas, Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 15* (2013) 12617–12625.
- [17] S. Posada-Pérez, F. Viñes, R. Valero, J.A. Rodríguez, F. Illas, Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on orthorhombic β -Mo₂C and cubic δ -MoC (001) surfaces, *Surf. Sci.* 656 (2017) 24–32.
- [18] X. Li, D. Ma, L. Chen, X. Bao, Fabrication of molybdenum carbide catalysts over multi-walled carbon nanotubes by carbothermal hydrogen reduction, *Catal. Lett.* 116 (2007) 63–69.
- [19] D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, New synthesis of Mo₂C 14 nm in average size supported on a high specific surface area carbon material, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 114–120.
- [20] S. Chaudhury, S.K. Mukerjee, V.N. Vaidya, V. Venugopal, Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of MoO₃ to Mo₂C, *J. Alloys* 261 (1997) 105–113.
- [21] B. Frank, K. Friedel, F. Girgsdies, X. Huang, R. Schlögl, A. Trunschke, CNT-supported Mo₂C catalysts: effect of loading and carburization parameters, *ChemCatChem* 5 (2013) 2296–2305.
- [22] S. Liu, H. Wang, K.J. Smith, C.S. Kim, Hydrodeoxygenation of 2-Methoxyphenol over Ru, Pd, and Mo₂C catalysts supported on carbon, *Energy Fuels* 31 (2017) 6378–6388.
- [23] H. Wang, S. Liu, K.J. Smith, Synthesis and hydrodeoxygenation activity of carbon supported molybdenum carbide and oxycarbide catalysts, *Energy Fuels* 30 (2016) 6039–6049.
- [24] H. Wang, S. Liu, B. Liu, V. Montes, J.M. Hill, K.J. Smith, Carbon and Mo transformations during the synthesis of mesoporous Mo₂C/carbon catalysts by carbothermal hydrogen reduction, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 818–824.
- [25] E. Santillan-Jimenez, M. Perdu, R. Pace, T. Morgan, M. Crocker, Activated carbon, carbon nanofiber and carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol, *Catalysts* 5 (2015) 424.
- [26] S. Ansaloni, N. Russo, R. Pirone, Hydrodeoxygenation of guaiacol over molybdenum-based catalysts: the effect of support and the nature of the active site, *Can. J. Chem. Eng.* 95 (2017) 1730–1744.
- [27] H. Cai, X. An, J. Cui, J. Li, S. Wen, K. Li, M. Shen, L. Zheng, G. Zhang, X. Shi, Facile hydrothermal synthesis and surface functionalization of polyethyleneimine-coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1722–1731.
- [28] J. Chang, T. Danuthai, S. Dewiyaniti, C. Wang, A. Borgna, Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported metal catalysts, *ChemCatChem* 5 (2013) 3041–3049.
- [29] R. Moreira, E. Ochoa, J. Pinilla, A. Portugal, I. Suelves, Liquid-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Mo₂C supported on commercial CNF. Effects of operating conditions on conversion and product selectivity, *Catalysts* 8 (2018) 127.
- [30] Y. Qin, P. Chen, J. Duan, J. Han, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils, *RSC Adv.* 3 (2013) 17485–17491.
- [31] L. He, Y. Qin, H. Lou, P. Chen, Highly dispersed molybdenum carbide nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of vanillin, *RSC Adv.* 5 (2015) 43141–43147.
- [32] W.F. Chen, C.H. Wang, K. Sasaki, N. Marinkovic, W. Xu, J.T. Muckerman, Y. Zhu, R.R. Adzic, Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 943–951.
- [33] H. Wang, S. Liu, R. Govindarajan, K.J. Smith, Preparation of Ni-Mo₂C/carbon catalysts and their stability in the HDS of dibenzothiophene, *Appl. Catal. A Gen.* 539 (2017) 114–127.
- [34] C. Sayag, M. Benkhaled, S. Suppan, J. Trawczynski, G. Djéga-Mariadassou, Comparative kinetic study of the hydrogenation of indole over activated carbon black composites (CBC) supported molybdenum carbides, *Appl. Catal. A Gen.* 275 (2004) 15–24.
- [35] R. Ma, K. Cui, L. Yang, X. Ma, Y. Li, Selective catalytic conversion of guaiacol to phenols over a molybdenum carbide catalyst, *Chem. Commun.* 51 (2015) 10299–10301.
- [36] R. Ma, W. Hao, X. Ma, Y. Tian, Y. Li, Catalytic ethanolsis of kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured α -molybdenum carbide catalyst, *Angew. Chemie* 126 (2014) 7438–7443.
- [37] H. Wang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, One-pot synthesized MoC imbedded in ordered mesoporous carbon as a catalyst for N₂H₄ decomposition, *Chemical Communications*, DOI 10.1039/B801057A(2008) 2565-2567.
- [38] R. Barthos, A. Széchenyi, F. Solymosi, Efficient H₂ production from ethanol over Mo₂C/C nanotube catalyst, *Catal. Lett.* 120 (2008) 161–165.
- [39] B. Frank, Z.-L. Xie, K. Friedel Ortega, M. Scherzer, R. Schlögl, A. Trunschke, Modification of the carbide microstructure by N- and S-functionalization of the support in Mo₂C/CNT catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 3468–3475.
- [40] S. Tuomi, R. Guil-Lopez, T. Kallio, Molybdenum carbide nanoparticles as a catalyst for the hydrogen evolution reaction and the effect of pH, *J. Catal.* 334 (2016) 102–109.
- [41] C. Liang, P. Ying, C. Li, Nanostructured β -Mo₂C prepared by carbothermal hydrogen reduction on ultrahigh surface area carbon material, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3148–3151.
- [42] C. Liang, W. Ma, Z. Feng, C. Li, Activated carbon supported bimetallic CoMo carbides synthesized by carbothermal hydrogen reduction, *Carbon* 41 (2003) 1833–1839.
- [43] J. Pielaszek, B. Mierzwa, G. Medjahdi, J.F. Maréché, S. Puricelli, A. Celzard, G. Furdin, Molybdenum carbide catalyst formation from precursors deposited on active carbons: XRD studies, *Appl. Catal. A Gen.* 296 (2005) 232–237.
- [44] R. Guil-López, E. Nieto, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions, *J. Solid State Chem.* 190 (2012) 285–295.
- [45] J. Liang, R. Ding, Y. Wu, Y. Chen, K. Wu, Y. Meng, M. Yang, Y. Wang, Effective conversion of heteroatomic model compounds in microalgae-based bio-oils to hydrocarbons over β -Mo₂C/CNTs catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 411 (2016) 95–102.
- [46] J. Han, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils, *Green Chem.* 13 (2011) 2561–2568.
- [47] A.L. Jongerijs, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Carbon nanofiber supported transition-metal carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol, *ChemCatChem* 5 (2013) 2964–2972.
- [48] S.A.W. Hollak, R.W. Gosselink, D.S. van Es, J.H. Bitter, Comparison of tungsten and molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of oleic acid, *ACS Catal.* 3 (2013) 2837–2844.
- [49] Y.-Y. Wang, L.-L. Ling, H. Jiang, Selective hydrogenation of lignin to produce chemical commodities by using a biochar supported Ni-Mo₂C catalyst obtained from biomass, *Green Chem.* 18 (2016) 4032–4041.
- [50] D.R. Stellwagen, J.H. Bitter, Structure-performance relations of molybdenum- and tungsten carbide catalysts for deoxygenation, *Green Chem.* 17 (2015) 582–593.
- [51] J.L. Pinilla, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, Ni-Co bimetallic catalysts for the simultaneous production of carbon nanofibers and syngas through biogas decomposition, *Appl. Catal. B* 200 (2017) 255–264.
- [52] H.V. Nguyen, S.T. Luu, E.G. Rakov, Solubility of functionalized carbon nanofibers in different aqueous media, fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct. 20 (2012) 429–433.
- [53] N.T. Hung, N.M. Tuong, E.G. Rakov, Acid functionalization of carbon nanofibers, *Inorg. Mater.* 46 (2010) 1077–1083.
- [54] L. Óvári, J. Kiss, A.P. Farkas, F. Solymosi, Surface and subsurface oxidation of Mo₂C/Mo(100): low-energy ion-scattering, auger electron, angle-resolved X-Ray photoelectron, and mass spectroscopy studies, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4638–4645.
- [55] J. Wienold, Rolf E. Jentoft, T. Ressler, Structural investigation of the thermal decomposition of ammonium heptamolybdate by in situ XAFS and XRD, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003 (2003) 1058–1071.
- [56] M. Pang, C. Liu, W. Xia, M. Muhler, C. Liang, Activated carbon supported molybdenum carbides as cheap and highly efficient catalyst in the selective hydrogenation of naphthalene to tetralin, *Green Chem.* 14 (2012) 1272–1276.
- [57] J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart, Molybdenum carbide catalysts, *J. Catal.* 106 (1987) 125–133.
- [58] P. Trucano, R. Chen, Structure of graphite by neutron diffraction, *Nature* 258 (1975) 136.
- [59] K. Oshikawa, M. Nagai, S. Omi, Characterization of molybdenum carbides for methane reforming by TPR, XRD, and XPS, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9124–9131.
- [60] Y. Qin, L. He, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Carbon-supported molybdenum-based catalysts for the hydrodeoxygenation of maize oil, *ChemCatChem* 6 (2014) 2698–2705.
- [61] J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts, N. Fairley, Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model, *Appl. Surf. Sci.* 326 (2015) 151–161.

- [62] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma, R. Dong, An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds, *Catalysts* 7 (2017) 169.
- [63] H. Shafaghhat, P.S. Rezaei, W.M. Ashri Wan Daud, Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis bio-oil to high-value hydrocarbons, *RSC Adv.* 5 (2015) 103999–104042.
- [64] Phenol, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [65] C. Huang, N. Ghavtadze, B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, Synthesis of catechols from phenols via Pd-Catalyzed silanol-directed C–H oxygenation, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17630–17633.
- [66] Catechol, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.

ARTÍCULO III





Influence of carburization time on the activity of Mo₂C/CNF catalysts for the HDO of guaiacol

E. Ochoa, D. Torres, J.L. Pinilla*, I. Suelves

Instituto de Carboquímica, CSIC. C/ Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrodeoxygenation of guaiacol
Molybdenum carbide catalyst
Carbon nanofibers
Carbothermal reduction
Gasification

ABSTRACT

Carbon nanofiber (CNF) supported β -Mo₂C-based catalysts were synthesized by carbothermal hydrogen reduction at 750 °C for different times (1, 2, 4, 6 and 18 h) in order to study both the carbide phase formation and the CNF stability during this key stage. Catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and scanning transmission electron microscopy. Subsequently, catalysts were evaluated in the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol using a batch autoclave reactor at mild conditions of temperature and pressure (300 °C and 20 bar of H₂). Liquid products were analysed after 2 h of reaction by gas chromatography. In all cases, β -Mo₂C phase was formed during the carburization, and crystal sizes increased (from 6 to 18 nm as measured by XRD) as the carburization time did. However, a deep gasification of the support was observed in catalysts carburized above 6 h, resulting in a dramatic loss of specific surface area. In the guaiacol HDO reaction, higher conversions (72–80 %) and HDO ratios (53–63 %) were obtained using catalysts carburized for 2 h and onwards. Considering the carbide content in the catalyst, 1 and 2 h carburized catalysts exhibited the highest values of formation of HDO products: phenol, cyclohexane + benzene and anisole. Besides this, a clear relationship between the Mo₂C surface area (S_{Mo_2C}) and the product formation rate could be inferred for the catalysts carburized at 1, 2 and 4 h, in which the textural properties were not affected by the carburization time. On the other hand, longer carburization times had a worse performance despite the largest values of S_{Mo_2C} , being this fact related to the dramatic loss of the catalyst textural properties.

1. Introduction

The hardness, thermal stability, good electrical conductivity, relative low cost preparation and high surface reactivity of molybdenum carbide have led to an increasing interest in its development [1,2]. The contraction of the D-band due to the introduction of carbon atoms in the molybdenum lattice provides the latter similar properties than those observed in a noble metal [3,4]. Therefore, Mo₂C based catalysts are suitable in heterogeneous reactions in which electron transfer from the catalyst to the reactant is necessary, such as hydrodeoxygenation (HDO), hydrogenation or desulphurization [5–7]. Moreover, its catalytic performance highly depends on the crystal structure presenting in the final catalyst, which is mainly determined by the synthesis route [8]. Indeed, carburization temperature, time, heating rate and the carbon source employed in the process are of paramount importance in the correct formation of the desired Mo carbide phase [9–11]. β -Mo₂C has shown higher catalytic activity in reactions of dehydrogenation [12], hydrogenolysis [13], hydrodenitrogenation [14] and

hydrodesulphurization [15] due to the disordered distribution of the carbon atoms in its lattice.

The most typical method to synthesize Mo₂C is the temperature programmed reaction where the molybdenum precursor is heated up under a carburizing gas flow [16]. In the case of carbon supported molybdenum catalysts, carbon material itself can be used as the carbon source for carburization when hydrogen is used as carburizing gas, thus avoiding the use of hydrocarbons that may promote the counterproductive formation of coke on the Mo₂C surface [17]. This variation known as carbothermal hydrogen reduction (CHR) [18,19] is typically carried out in the temperature range of 600–800 °C [9,11,20–22] and it has been studied using a wide variety of carbonaceous supports. Activated carbons have been the carbon support most commonly reported [18,20,22–31], although other materials such as filamentous carbon as nanotubes or nanofibers [10,17,21,24,32–39], ordered mesoporous carbons (OMC) [25,40] or carbon blacks [9,36,41] have also been investigated.

Despite its good performance in the synthesis of molybdenum

* Corresponding author.

E-mail address: jlpinilla@icb.csic.es (J.L. Pinilla).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030>

Received 31 October 2018; Received in revised form 10 February 2019

Available online 14 March 2019

0920-5861/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

carbides, the thermostability of the carbon support is important since gasification problems have been reported, being catalyzed by the Mo₂C formed [11,17,20]. Mordenti et al. observed a large loss of the specific surface area of a commercial activated carbon during the CHR at 700 °C [18]. He et al. measured a carbon loss of 47.1 wt. % after 2 h of CHR at 700 °C [22]. Liang et al. identified CH₄ in gas products as indication of the support gasification during the carbothermal reduction of a Mo precursor at temperatures up to 900 °C using an ultrahigh surface area carbon (> 3000 m²/g) [20]. Wang et al. claimed that CH₄ generated from the carbon support during the CHR is necessary for the Mo₂C formation [11,23].

Several authors reported the carburization temperature or heating rate study on the CHR [9–11,17,20,42,43]. Nevertheless, very few works studied specifically the influence of the carburization time and the support gasification on the morphology of the final catalyst. Pielaszek et al. performed an in-situ XRD study of the Mo₂C synthesis on activated carbon concluding that the Mo₂C crystallite size increased with the carburization time [31]. Wang et al. observed an increment of the Mo₂C phase content when the temperature was maintained 90 min once reached the desired temperature [23]. Very recently, Bitter et al reported the effect of the temperature and carburization time using CH₄/H₂ and Ar as carburization gases [44] via in-situ XRD measurements, reporting that the β-Mo₂C reflections sharpened when the catalyst was held at 800 °C for a prolonged time (up to 6 h). However, to the best of our knowledge, the systematic study of the CHR at a given temperature using carbon supported catalyst, and particularly the effect on the Mo loading and the changes in the carbon support physicochemical and morphological properties has not been attempted in the literature.

Following our previous work on the effect of the temperature and carburization heating ramp [10], in this study we address the effect of the carburization time on the formation of β-Mo₂C using carbon nanofibers (CNF) as both carbon source and support by carbothermal hydrogen reduction. Catalysts were evaluated in the HDO of guaiacol and the conversions as well as the distribution of products for each catalyst were determined, and the corresponding structure–activity relationship was established.

2. Catalysts synthesis and characterization techniques

2.1. Synthesis of Mo₂C/CNF catalysts

The production of CNF and the subsequent treatments of purification and oxidation were carried out following a procedure previously described [10]. For clarification, the purified/functionalized material is denoted as CNF hereafter. Mo₂C catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation followed by a carburization stage with H₂ (CHR) [10]. The corresponding quantity of Mo precursor ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) was deposited on the CNF to achieve a 10 Mo wt. % in the final catalyst (without considering the effect of the support gasification), and dried overnight at 60 °C. After that, the impregnated CNF were carburized at 750 °C in a fixed-bed quartz reactor using a heating ramp of 10 °C/min and a stream of H₂ of 100 mL/min. Once reached the carburization temperature, it was hold for the desired time (1, 2, 4, 6 and 18 h) and then cooled to room temperature under 100 ml/min of pure N₂ flow. To preserve the β-Mo₂C phase formed, catalysts were passivated with an O₂:N₂ flow (01:99 v/v) during 1 h at room temperature and stored until use.

2.2. Catalytic tests: HDO of guaiacol

The catalysts were tested in the HDO of guaiacol in a batch autoclave reactor of 100 mL at 300 °C and 2 h. In each test, 0.2 g of catalyst, 40 mL of n-decane and 1.2 mL of guaiacol were placed in the reactor, which was purged and loaded with 20 bar of pure H₂ at room temperature. The reactor was heated up to 300 °C (10 °C/min) reaching a

pressure of 32 bar. After reaction, the liquid phase was separated from the catalyst by filtration and chemically analyzed by GC. The gas chromatograph used for the detection of compounds formed after the HDO of guaiacol was a CLARUS 580 (Perkin Elmer) equipped with a FID detector (330 °C) and a 30 m long and 250 μm diameter Elite-5 column (crossbond: 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane). The liquid was vaporized at 275 °C and introduced to the column with a split ratio of 19/1. The oven program started at 40 °C during 2 min, ramped to 275 °C (5 °C/min), further ramped to 300 °C (15 °C/min) and held it for 5 min to ensure the complete elution of all products. The products were identified as described in a previous work [10], allowing the determination of guaiacol conversion (X_{Gua}), yield to a product i (Y_i), yield to a product i normalized per mol of Mo (specific product yield = SPY_i), HDO ratio (which consider both partial and full deoxygenation compounds according to the numbers of oxygen atoms removed: 2 = 2-oxy, 1 = 1-oxy) and carbon balance (C; molar %). These formulas can be found in the supplementary information.

2.3. Characterization techniques

The specific surface area (S_{BET}) and the total pore volume (V_t) of the support and the catalysts were determined by 77 K N₂-physisorption (Micrometrics ASAP2020). The S_{BET} was calculated by applying the BET method to the adsorption isotherm and V_t at a relative pressure of $p/p_0 > 0.989$.

X-ray diffraction (XRD) was employed for the determination of the crystal sizes and phase identification of the catalysts using DIFRAC PLUS EVA 8.0 and TOPAS software. The catalysts were scanned at $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ each 0.05° every 3 s by a Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer using Ni-filtered CuK α radiation and a secondary graphite monochromator.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of the catalysts were recorded in an ESCAPlus (OMICRON) spectrometer under vacuum ($< 5 \times 10^{-9}$ Torr). The apparatus was equipped with a hemispherical electron energy analyzer and the X-ray were used at 225 W (15 mA and 15 KV) with a non-monochromatized MgAl α ($h\nu = 1486.7$ eV) radiation. The spectra analysis was obtained using CASA XPS software applying Shirley type background.

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) were performed to the catalysts to determine the final metal composition in a Spectroblue (AMETEK), the catalysts were treated by sodium peroxide fusion procedure.

Scanning transmission electron microscope (STEM) was used to mapping the catalyst in a Tecnai F30 (FEI) using 300 KeV. The catalysts were deposited on amorphous carbon coated copper grids.

3. Results and discussion

3.1. Effect of the carburization time on the catalyst properties

The XRD patterns of the CNF and the catalysts obtained at 750 °C and different CHR times are shown in Fig. 1. Four different crystal phases were identified: graphitic carbon, β-Mo₂C (orthorhombic structure system identified by the plane (101) at 39.4 [17,45]), MoO₃ and metallic Mo. The characteristic reflections of the graphite phase from the CNF support correspond to the planes: (002), (100), (101), (004) and (110) [46]. These reflections showed a decrement of their intensities, whereas the opposite is observed for the β-Mo₂C signals, resulting in an increase in the β-Mo₂C crystal sizes (Table 1). The disappearance of the graphitic signals can be tentatively explained due to the carbon consumption during the carbide phase formation and/or the catalytic gasification of the support by the Mo₂C nanoparticles formed [11,17,20], which in the case of the Mo₂C/CNF supported catalyst started at ca 525 °C [10]. However, other authors have attributed the decrease on the intensity of the graphite diffraction peaks to the absorption of the X-rays by the large molybdenum carbide particles

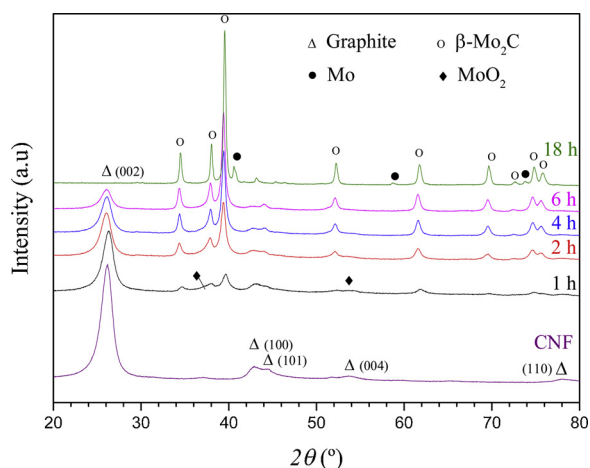


Fig. 1. XRD patterns of the CNF and the catalysts carburized at 750 °C during different times (1, 2, 4, 6 and 18 h).

Table 1
Characterization results of CNF and catalysts after carburization.

Carburization time (h)	β -Mo ₂ C ^a (nm)	Mo ^b (wt. %)	Weight loss (wt. %)	S_{BET} ^c (m ² /g)	V_t ^c (cm ³ /g)	$S_{Mo_2C} \cdot 10^4$ ^d (cm ² /g)
CNF	–	–	–	98.7	0.392	–
1	6.5	11.5	20.1	68.4	0.427	9.6
2	10.3	14.0	30.2	69.5	0.441	12.1
4	12.4	17.0	47.4	73.5	0.404	8.8
6	18.6	27.0	63.1	60.6	0.316	10.7
18	24.1	72.0	88.2	19.4	0.071	25.6

^a = XRD.

^b = ICP-OES.

^c = N₂ physisorption.

^d = Specific Mo₂C surface area calculated according to [48] taking into account the Mo content in the catalyst (see Supporting Information).

formed during the synthesis. XRD diffraction pattern of the catalyst carburized during 18 h also showed the appearance of Mo⁰ (bcc system [47]), which is only detected in this catalyst. Additionally, small reflections of MoO₂ were identified in some catalysts due to the passivation step.

It is worth mentioning that the samples suffer a progressive mass loss during the carburization step (see Table 1), with values ranging from 20.1–88.2 wt. % for carburization times between 1 and 18 h, respectively. This seems to corroborate that the disappearance of the graphite signals from the XRD diffractograms can be related to the carbon gasification at prolonged carburization times. For this reason, a clear deviation from the targeted final Mo content (10 wt. %) was observed comparing the ICP-OES results: catalysts carburized during 1 h showed a Mo content close to the nominal value (11.5 wt. %), while times of 6 and 18 h presented larger Mo contents from 27 to 72 wt. %, respectively.

The specific surface area (S_{BET}) and total pore volume (V_t) are listed in Table 1. Those catalysts carburized at 1, 2 and 4 h did not show large differences in the textural properties of the catalysts, although S_{BET} values were reduced by ca. 30% as compared to the CNF support. As the carburization time increased to 6 h., S_{BET} and V_t values diminished, being this reduction much more obvious at the longest carburization time tested. Thus, the catalyst carburized for 18 h had a S_{BET} of 19.4 m²/g, value close to those reported for unsupported Mo₂C, evidencing the consumption of the carbon support.

In order to gain better insights about the structure-activity relationship and to consider the effect of the Mo content and the Mo₂C particle size, the Mo₂C specific surface area (S_{Mo_2C}) was calculated according to [48], taking into account the nanoparticles diameter

determined by STEM and the Mo₂C content determined by ICP (formulas used for the calculus can be found in the supporting information). The Mo₂C specific surface area first increased between 1 and 2 h to reach a maximum and then it decreased for the catalysts carburized for 4 h. The Mo₂C surface area increased again for longest carburization times, being this increase dramatic for the catalyst carburized for 18 h, as expected due to the very high Mo content.

In order to assess the surface chemistry and the Mo oxidation state in the catalysts, XPS analyses were performed. The deconvolution of the XPS Mo3d region, XPS spectra and the atomic composition of catalysts carburized at different times are shown in Fig. 2, Figure S1 and Table 2, respectively. The Mo/C surface ratio was ca. 0.02–0.04 in the catalysts carburized during 1, 2 and 4 h, much lower than the values obtained for those carburized at 6 or 18 h (0.15 and 0.50, respectively), where the gasification of the support was much higher, indicating a significant increase in the surface Mo as the carburization time increased. This fact also resulted in the increase of the NiCo nanoparticles used to grow the CNF due to a concentration effect. Regarding the Mo oxidation state in the catalysts, four components were identified in the deconvolution of the Mo3d region (Fig. 2): Mo²⁺ (228.1–228.3 eV), Mo δ^+ (228.7–229.0 eV), Mo⁴⁺ (229.9–230.3 eV) and Mo⁶⁺ (232.3–232.6 eV). The existence of an intermediate between MoO₂ and Mo₂C, Mo δ^+ ($2^+ < \delta^+ < 4^+$) was attributed to an oxycarbide phase [11,49]. The catalysts prepared at carburization times lower than 18 h showed a similar distribution of Mo states. In the case of the 18 h-carburized catalyst, Mo⁰ (226.9 eV) was also found in this region. Oxidation of Mo₂C (mainly Mo⁶⁺ and Mo⁴⁺ signals) can be ascribed to the passivation step [10]. The oxygen content also increased at longer carburization times. This fact is attributed the increase in the Mo content as the carburization time did, implying larger oxygen requirement to passivate the catalyst. Regarding the contribution of carbide phases (Table 2), Mo²⁺ relative content in the catalysts increased as the carburization time did (10.7–27.0 at. %), while on the contrary, the oxycarbide phase (Mo δ^+) decreased (27.8–10.1 at. %). CH₄ produced as consequence of gasification might react with the oxycarbides to produce more Mo₂C. However, the atomic composition of those species (considered as catalytically active towards HDO reactions) increased as the carburization time did. The catalyst carburized at 18 h also showed the appearance of a new peak located around 227.0 eV related to Mo⁰, which could have been formed due to carbon deficiency during the carburization at prolonged times.

The morphology of the catalysts can be found in the STEM images shown in Fig. 3. Samples showed rounded molybdenum nanoparticles (bright spots) decorating the CNF as confirmed by EDX (see Figure S2 in the supplementary information). The average size of the Mo nanoparticles (see particle size distributions in Figure S3 in the supplementary information) increased as the carburization times did due to sintering effect: 1 and 2 h carburized catalysts showed 5.7 ± 2.7 nm and 4.2 ± 1.7 nm nanoparticles; catalysts carburized at 4 and 6 h had larger nanoparticles of 7.1 ± 8.3 nm and 9.3 ± 7.3 nm; and catalyst carburized at 18 h showed large like-filamentous nanoparticles (16.9 ± 10.6 nm) along the size of the CNF. In addition, small nanoparticles smaller than 2 nm (Fig. 3. c, f, i and l) were detected covering the CNF surface in catalysts carburized at 6 h and below. On the other hand, in catalysts carburized above 4 h the gasification effect was noticed. These catalysts showed longitudinal indentation in the surface of the nanofibers (Fig. 3. h, i and k, circles in yellow) and a length shortening thereof. The catalyst carburized 18 h (Fig. 3. m, n and o) showed that Mo₂C was located covering the entire support surface. For that reason, the images were so bright that they did not allow differentiating the nanoparticles from the CNF. However, in Fig. 3 (m and o, yellow arrows), a shortening of the CNF due to the extreme gasification suffered during the CHR can be observed.

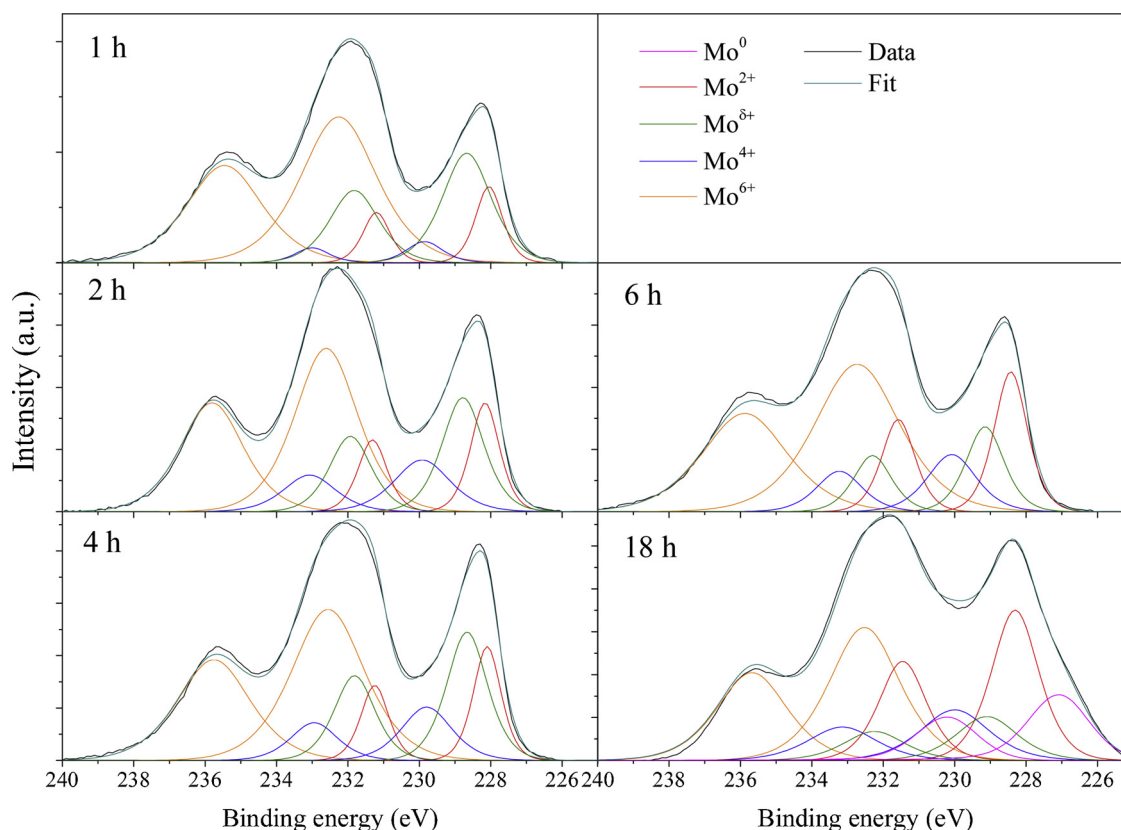


Fig. 2. Deconvolution of the XPS Mo3d region of the catalysts obtained at different times of carburization: 1, 2, 4, 6 and 18 h.

Table 2

Molybdenum oxidation state and atomic composition determined by XPS for catalysts obtained at different times of carburization: 1, 2, 4, 6 and 18 h.

Carburization Time (h)	XPS (atm. %)					Mo	O	C	Ni + Co	Mo/C
	Mo ⁰	Mo ²⁺	Mo ^{δ+}	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺					
1	0.0	10.7	27.8	4.0	57.5	2.0	3.8	94.2	0.0	0.02
2	0.0	14.9	22.6	13.7	48.8	2.8	6.5	90.7	0.1	0.03
4	0.0	14.4	23.7	12.1	49.8	3.3	8.9	87.8	0.1	0.04
6	0.0	20.0	13.9	12.0	54.1	10.0	23.0	66.9	0.4	0.15
18	14.3	27.0	10.1	13.1	35.4	18.6	45.1	35.1	1.01	0.53

3.2. Activity of the Mo₂C/CNF catalysts in the HDO of guaiacol

The catalysts activity was tested in the HDO of guaiacol during 2 h at 300 °C and 20 bar of H₂. The products obtained in the liquid phase resulted from the different reaction pathways [10]: HDO reactions (cyclohexane + benzene, phenol, anisole and methylcyclohexanol) and reactions of demethylation/methyl substitution (cresol, xylenol and catechol). In order to give a better insight about the catalyst performance, these products were grouped according to the number of oxygen atoms removed from guaiacol: non-deoxygenated (0-oxy), including catechol; mono-deoxygenated (1-oxy), including phenol, anisole, methylcyclohexanol, cresol and xylenol; and fully deoxygenated (2-oxy) compounds such as cyclohexane and benzene. In Table 3 can be found the results obtained for the catalysts carburized at different times: guaiacol conversion (X_{Gua}), HDO ratio (which consider partial deoxygenation, 1-oxy; and full deoxygenated compounds, 2-oxy) and the carbon balance (C mol. %) whereas Table S1 in supporting information shows the yield to each product. Establishing structure-activity relationship in this case is not straightforward since as previously commented, the carburization time exerted marked differences in the physicochemical properties of the catalysts, namely Mo and support content, the Mo₂C crystal size, the textural properties and the surface

Mo species composition. A first inspection of Table 3 revealed that a clear trend between the guaiacol conversion and the carburization time cannot be established, although as expected due to the increasing Mo content, this parameter showed relatively higher values at prolonged carburization times.

HDO ratio, which is an indication of the efficiency for O removing, showed a similar trend as guaiacol conversion. Thus, catalyst carburized during 1 h showed a relative low conversion (34.5%) and HDO ratio (21.0%), whereas catalyst obtained at carburization times above 1 h achieved conversions and HDO values in the range 56.7–79.7 and 44.5–62.7 %, respectively. The 2 h-carburized catalyst showed similar conversion and HDO values that the catalyst carburized during 6 h, despite the marked differences in Mo content (both bulk measured by ICP and at the surface measured by XPS, see Tables 1 and 2). This is tentatively related to the differences in Mo₂C crystal sizes: 10.3 vs 18.6 nm measured by XRD (Table 1), and 4.2 ± 1.7 vs 9.3 ± 7.3 nm determined by TEM (Figure S3), which resulted in a better Mo₂C dispersion, i.e. larger specific Mo₂C surface area, for the 2 h carburized catalyst (Table 1). Carbon balance closed typically in the range 62.3–89.1 %. Again, even though a clear relationship cannot be inferred, shorter carburization times resulted in better carbon balance, implying that the formation of soluble higher molecular weight

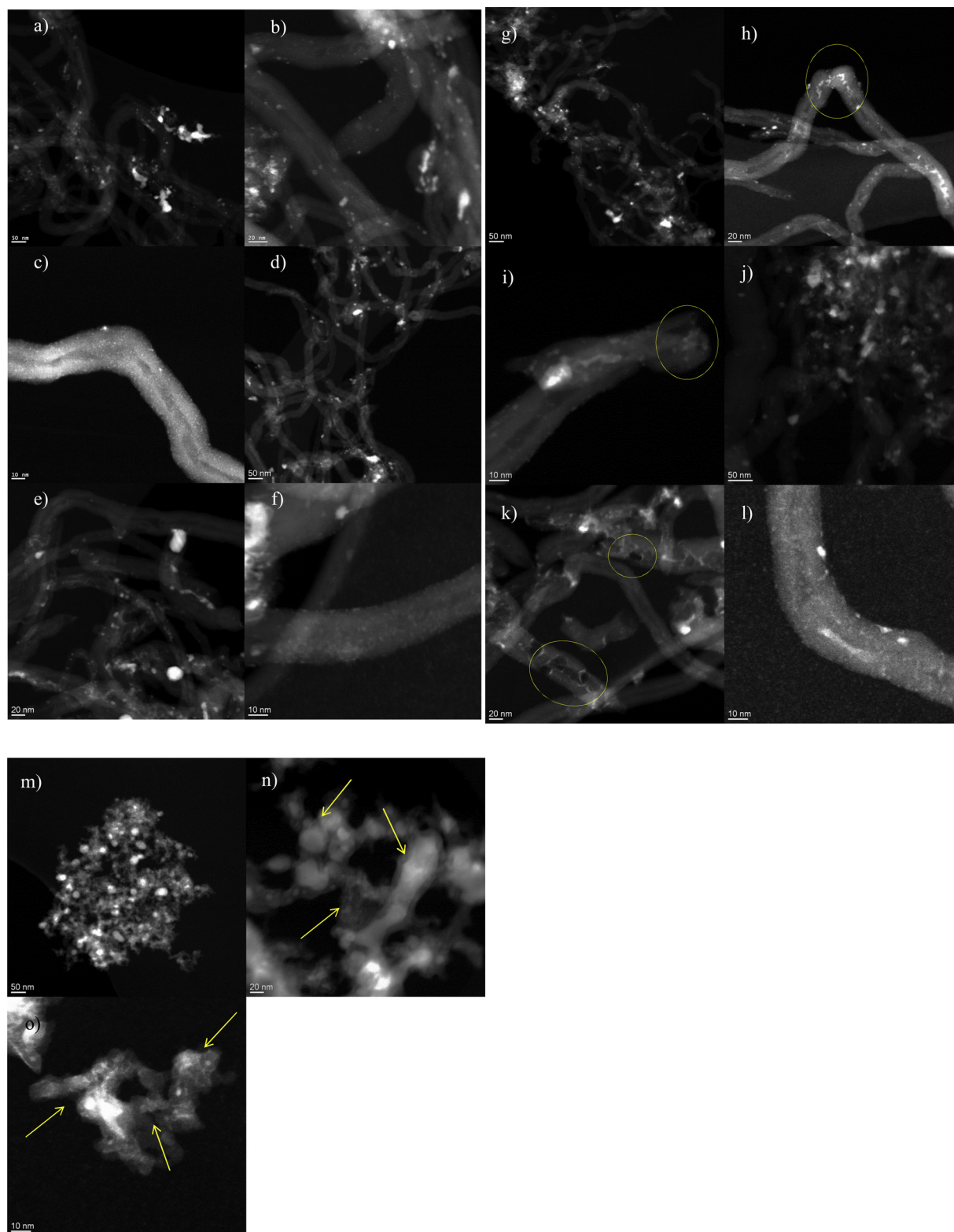


Fig. 3. STEM images of catalysts carburized at different times: a–c) 1h; d–f) 2h; g–i) 4h; j–l) 6h; and m–o) 18h.

products that could not be detected by GC (and grouped as “Others”, see Fig. 4) calculated by the difference in mass balance is less pronounced at lower Mo loading and smaller β - Mo_2C crystal sizes.

Fig. 4.a showed the distribution of products identified by GC of the liquid phase grouped according to the number of oxygen atoms removed from guaiacol, as previously commented. Two catalytic behaviors were observed depending on the carburization time. For

carburization below 6 h, a maximum in the production of full deoxygenated (2-oxy) products was obtained for the 2 h carburized catalyst (21.1 wt. %). This could be explained by the relatively good dispersion of the Mo_2C phase in this catalyst, resulting in the largest high Mo_2C surface area ($12.1 \text{ cm}^2/\text{g}$) among the catalyst carburized between 1 and 6 h. In contrast, the 1-oxy products, having the largest proportion among the different products families (0-,1- and 2 oxygen atoms

Table 3
Conversion, HDO ratio and carbon balance for the catalysts carburized at different times.

Carburization time (h)	X_{Guai} (%)	HDO (%)	C (molar %)
1	34.5	21.0	89.1
2	72.0	52.8	71.5
4	56.7	44.5	72.3
6	72.3	57.0	62.3
18	79.7	62.7	68.9

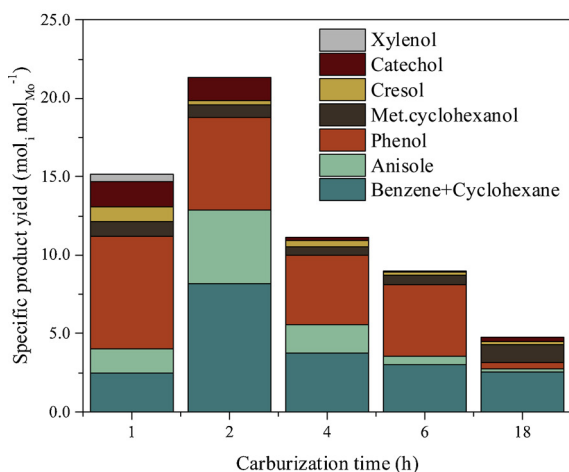
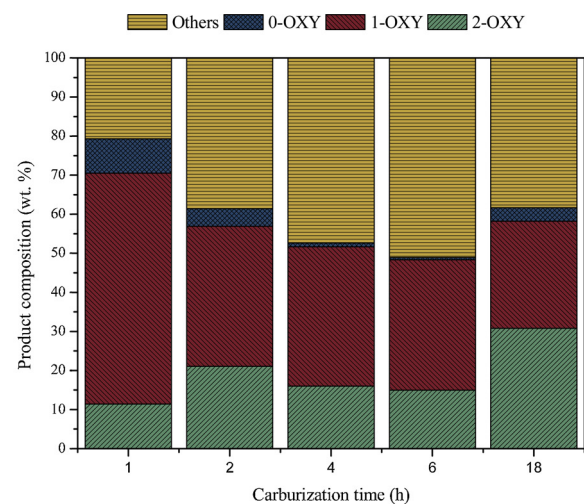


Fig. 4. Products of the HDO of guaiacol for the catalysts carburized at different times expressed as: a) oxygen removal from guaiacol and b) specific product yield.

removed), decreased as the carburization time increased.

Catechol (0-oxy product) formation was attributed to the support acidity [42]; in this case, longer carburization times resulted into higher support loss by gasification (Table 1), which might affect the catalyst acidity due to the progressively removal of the surface oxygen groups of acidic character. For this reason, the catalyst carburized for 1 h showed the highest 0-oxy concentration (8.8 wt. %) and the catalyst carburized at 6 h only showed a 0.6 wt. %. The production of soluble heavy compounds (labelled as “others”) showed the opposite trend as that observed for the 1-oxy compounds, obtaining the largest concentration for the catalyst carburized at 6 h. Again, the differences in the surface chemistry of the catalyst at different carburization time may be the

reason of the differences observed in the formation of this high molecular weight compounds, although the differences in the Mo₂C crystal size can not be excluded, being this mechanism yet to be elucidated.

The results obtained for the catalyst carburized the longest time (18 h) were aside of the observed behaviour for the 1, 2, 4 and 6 h. The highest concentration observed in the liquid was 2-oxy compounds (30.7 wt. %), as a probably consequence of high S_{Mo_2C} and Mo loading. The severe CNF gasification may result in a very limited acid character of the final material, thus yielding a high concentration of *Others* and relative low 0-oxy content.

The specific product yield (SPY), i.e., the yield to each product normalized per Mo (expressed as moles of a product *i* formed after 2 h reaction time per moles of Mo determined from ICP data) for the catalysts carburized at different reaction times is shown in Fig. 4.b. All the catalysts showed higher SPY to HDO products (phenol, anisole and cyclohexane + benzene) than products that resulted from demethylation/methyl substitution of guaiacol and products (catechol, xylenol and cresols) (Fig. 4.b). Regarding the normalized product distribution, the maximum production of cyclohexane + benzene was obtained for the catalyst carburized during 2 h, as observed in the product composition (Fig. 4.a). On the other hand, the production of phenol decreased using longer carburization time catalysts. Xylenol was only identified in the liquid product obtained using the catalyst carburized at 1 h.

Besides this, the overall SPY (as sum of the SPY for each product) increased from 1 to 2 h carburization time, reaching a maximum and then it decreased progressively as the carburization time increased. This result can be again tentatively related to the specific surface area of Mo₂C (S_{Mo_2C} , Table 1): thus, if we only consider the catalyst carburized at 1, 2 and 4, where it was assessed that the textural properties of the support were unaltered, then the maximum in SPY coincides with a maximum in the S_{Mo_2C} , as it is illustrated in Fig. 5. However, if we take into account the S_{Mo_2C} calculated for those catalysts carburized at longer reaction times (6 and 18 h), it is obvious that the correlation between the SPY and the S_{Mo_2C} is not maintained. As an example, catalysts carburized at 2 and 6 h showed S_{Mo_2C} values of $12.1 \cdot 10^4$ and $10.7 \cdot 10^4$ cm²/g_{cat}, respectively, although the SPY value of 2 h-carburized catalyst doubled the one obtained with the catalyst carburized for 6 h. This clearly indicates that the consumption of the CNF, either by reaction with Mo to form the carbide phase or to gasification, affected negatively the catalyst performance. The extreme case can be found for the catalyst carburized for 18 h: it showed the largest S_{Mo_2C} ($25.6 \cdot 10^4$ cm²/g_{cat}) and the largest contribution of carbide/oxy carbide species at the surface, although it displayed the worst performance in the HDO of guaiacol. As mentioned in previous section, this catalyst showed the largest weight loss and therefore had the lowest values of both S_{BET} and V_t (Table 1) due to a severe gasification, probably catalyzed by the

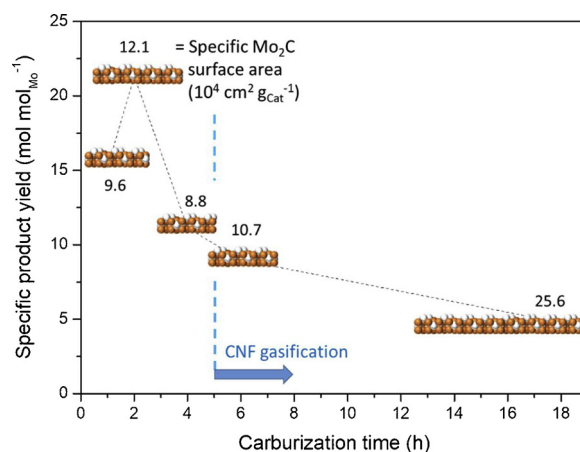


Fig. 5. Relationship between the specific product yield, carburization time and Mo₂C surface area.

Mo₂C nanoparticles thus formed. These facts highlights the importance of avoiding gasification in CHR to preserve the support. In this case, CNF was not active in the HDO of guaiacol (10.1% of conversion with a liquid composition based in phenol (5.9 wt. %), catechol (7.2 wt. %), methylcyclohexanol (1.5 wt. %) and toluene product (38.1 wt. %) with a high production of Others (47.3 wt. %)) but it has been evidenced how its presence affect the Mo₂C dispersion, the textural properties and the catalyst acidity, thus affecting the catalytic performance.

4. Conclusions

Carbon nanofiber (CNF) supported β -Mo₂C-based catalysts were synthesized by carbothermal hydrogen reduction at 750 °C for different times: 1, 2, 4, 6 and 18 h, and evaluated in the HDO of guaiacol at 300 °C, 20 bar of H₂ during 2 h. The carburization time had a crucial influence in the β -Mo₂C crystal formation, size and concentration in the final catalyst. Carburization times below 6 h showed a surface Mo concentration in the range of 2.0–3.3 at. % and β -Mo₂C sizes around 6.5–12.4 nm (seen by XRD). After 6 h, the gasification of the support is excessive, with noticeable weight losses in the catalysts (63.1–88.2 wt. %) and their texture, resulting in a substantial increase in both the surface Mo content (10–18.6 at. %) and the size of the carbide crystals formed (18.6–24.1 nm) as a result of sintering. Additionally, the catalyst carburized at 18 h presented the appearance of Mo⁰, which could have been formed by carbon deficiency (from the CNF) to form the carbide phase during the carburization step. Regarding the catalytic activity of these catalysts, a higher guaiacol conversion (72–80 %) and HDO ratios (53–63 %) were obtained using catalysts carburized for 2 h and onwards. Considering the oxygen removal efficiency and the HDO products, 1 and 2 h carburized catalyst exhibited the larger proportions to 1-oxy and 2-oxy compounds. Besides this, a clear relationship between the specific Mo₂C surface area and the SPY could be inferred from the catalysts carburized at 1, 2 and 4 h, in which the CNF textural properties were not affected by the carburization time. On the other hand, despite the CNF did not showed an important catalytic activity, catalysts carburized at longer reaction times had a worse performance despite the largest values of S_{Mo_2C} , being this fact related to the dramatic loss of the catalyst textural properties. This clearly indicating that the carbon support affects the Mo₂C dispersion, the textural properties and the catalyst acidity, thus affecting the catalytic performance.

Acknowledgements

The authors were grateful for the financial support by FEDER and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2014-52189-C02-01-R and ENE2017-83854-R). EO acknowledges MINECO for her PhD grant under the frame of the aforementioned project. JLP thanks MINECO for his Ramon y Cajal research contract (RYC-2013-12494). The authors gratefully acknowledge to “Laboratorio de Microscopías Avanzadas” at “Instituto de Nanociencia de Aragón - Universidad de Zaragoza” for offering access to the microscope and expertise.

Appendix A. Supplementary data


Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030>.

References

- [1] S.T. Oyama, Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides, in: S.T. Oyama (Ed.), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Springer, Netherlands, Dordrecht, 1996, pp. 1–27.
- [2] S.A. Jansen, R. Hoffmann, Surface chemistry of transition metal carbides: a theoretical analysis, *Surf. Sci.* 197 (1988) 474–508.
- [3] V. Heine, S-d interaction in transition metals, *Phys. Rev.* 153 (1967) 673–682.
- [4] J.-S. Choi, G. Bugli, G. Djéga-Mariadassou, Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides, *J. Catal.* 193 (2000) 238–247.
- [5] J.Rd.S. Politi, F. Vines, J.A. Rodriguez, F. Illas, Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 12617–12625.
- [6] S. Posada-Pérez, F. Viñes, R. Valero, J.A. Rodriguez, F. Illas, Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on orthorhombic β -Mo₂C and cubic δ -MoC (001) surfaces, *Surf. Sci.* 656 (2017) 24–32.
- [7] E. Puello-Polo, M. Ayala-G, J.L. Brito, Sulfidability and thiophene hydrodesulfurization activity of supported NiMo carbides, *Catal. Commun.* 53 (2014) 9–14.
- [8] H. Cai, X. An, J. Cui, J. Li, S. Wen, K. Li, M. Shen, L. Zheng, G. Zhang, X. Shi, Facile hydrothermal synthesis and surface functionalization of polyethyleneimine-coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1722–1731.
- [9] R. Guil-López, E. Nieto, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions, *J. Solid State Chem.* 190 (2012) 285–295.
- [10] E. Ochoa, D. Torres, R. Moreira, J.L. Pinilla, I. Suelves, Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: the importance of the carburization process, *Appl. Catal. B* 239 (2018) 463–474.
- [11] H. Wang, S. Liu, K.J. Smith, Synthesis and hydrodeoxygenation activity of carbon supported molybdenum carbide and oxycarbide catalysts, *Energy Fuels* 30 (2016) 6039–6049.
- [12] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, Reactions of propane on supported Mo₂C catalysts, *J. Catal.* 195 (2000) 316–325.
- [13] J.S. Lee, S. Locatelli, S.T. Oyama, M. Boudart, Molybdenum carbide catalysts 3. Turnover rates for the hydrogenolysis of n-butane, *J. Catal.* 125 (1990) 157–170.
- [14] C. Sayag, S. Suppan, J. Trawczyński, G. Djéga-Mariadassou, Effect of support activation on the kinetics of indole hydrodenitrogenation over mesoporous carbon black composites-supported molybdenum carbide, *Fuel Process. Technol.* 77–78 (2002) 261–267.
- [15] P. Da Costa, C. Potvin, J.M. Manoli, J.L. Lemberon, G. Pérot, G. Djéga-Mariadassou, New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: kinetics of 4,6-dimethylidibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 184 (2002) 323–333.
- [16] J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart, Molybdenum carbide catalysts, *J. Catal.* 106 (1987) 125–133.
- [17] B. Frank, K. Friedel, F. Girgsdies, X. Huang, R. Schlögl, A. Trunschke, CNT-supported MoxC catalysts: effect of loading and carburization parameters, *ChemCatChem* 5 (2013) 2296–2305.
- [18] D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, New synthesis of Mo₂C 14 nm in average size supported on a high specific surface area carbon material, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 114–120.
- [19] S. Chaudhury, S.K. Mukerjee, V.N. Vaidya, V. Venugopal, Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of MoO₃ to Mo₂C, *J. Alloys. Compd.* 261 (1997) 105–113.
- [20] C. Liang, P. Ying, C. Li, Nanostructured β -Mo₂C prepared by carbothermal hydrogen reduction on ultrahigh surface area carbon material, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3148–3151.
- [21] X. Li, D. Ma, L. Chen, X. Bao, Fabrication of molybdenum carbide catalysts over multi-walled carbon nanotubes by carbothermal hydrogen reduction, *Catal. Lett.* 116 (2007) 63–69.
- [22] L. He, Y. Qin, H. Lou, P. Chen, Highly dispersed molybdenum carbide nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of vanillin, *RSC Adv.* 5 (2015) 43141–43147.
- [23] H. Wang, S. Liu, B. Liu, V. Montes, J.M. Hill, K.J. Smith, Carbon and Mo transformations during the synthesis of mesoporous Mo₂C/carbon catalysts by carbothermal hydrogen reduction, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 818–824.
- [24] E. Santillan-Jimenez, M. Perdu, R. Pace, T. Morgan, M. Crocker, Activated Carbon, Carbon nanofiber and carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of Guaiacol, *Catalysts* 5 (2015) 424.
- [25] Y. Qin, P. Chen, J. Duan, J. Han, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils, *RSC Adv.* 3 (2013) 17485–17491.
- [26] C. Liang, W. Ma, Z. Feng, C. Li, Activated carbon supported bimetallic CoMo carbides synthesized by carbothermal hydrogen reduction, *Carbon* 41 (2003) 1833–1839.
- [27] S. Ansaloni, N. Russo, R. Pirone, Hydrodeoxygenation of guaiacol over molybdenum-based catalysts: the effect of support and the nature of the active site, *Can. J. Chem. Eng.* 95 (2017) 1730–1744.
- [28] R. Ma, W. Hao, X. Ma, Y. Tian, Y. Li, Catalytic ethanolysis of kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured α -Molybdenum carbide catalyst, *Angew. Chemie* 126 (2014) 7438–7443.
- [29] R. Ma, K. Cui, L. Yang, X. Ma, Y. Li, Selective catalytic conversion of guaiacol to phenols over a molybdenum carbide catalyst, *Chem. Commun.* 51 (2015) 10299–10301.
- [30] J. Chang, T. Danuthai, S. Dewiyanti, C. Wang, A. Borgna, Hydrodeoxygenation of Guaiacol over carbon-supported metal catalysts, *ChemCatChem* 5 (2013) 3041–3049.
- [31] J. Pielaszek, B. Mierzwa, G. Medjahdi, J.F. Maréché, S. Puricelli, A. Celzard, G. Furdin, Molybdenum carbide catalyst formation from precursors deposited on active carbons: XRD studies, *Appl. Catal. A Gen.* 296 (2005) 232–237.
- [32] J. Liang, R. Ding, Y. Wu, Y. Chen, K. Wu, Y. Meng, M. Yang, Y. Wang, Effective conversion of heteroatomic model compounds in microalgae-based bio-oils to hydrocarbons over β -Mo₂C/CNTs catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 411 (2016) 95–102.

- [33] J. Han, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils, *Green Chem.* 13 (2011) 2561–2568.
- [34] B. Frank, Z.-L. Xie, K. Friedel Ortega, M. Scherzer, R. Schlogl, A. Trunschke, Modification of the carbide microstructure by N- and S-functionalization of the support in MoxC/CNT catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 3468–3475.
- [35] R. Barthos, A. Széchenyi, F. Solymosi, Efficient H₂ production from ethanol over Mo₂C/C nanotube catalyst, *Catal. Lett.* 120 (2008) 161–165.
- [36] W.F. Chen, C.H. Wang, K. Sasaki, N. Marinkovic, W. Xu, J.T. Muckerman, Y. Zhu, R.R. Adzic, Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 943–951.
- [37] A.L. Jongerius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Carbon nanofiber supported transition-metal carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of Guaiacol, *ChemCatChem* 5 (2013) 2964–2972.
- [38] S.A.W. Hollak, R.W. Gosselink, D.S. van Es, J.H. Bitter, Comparison of tungsten and molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of oleic acid, *ACS Catal.* 3 (2013) 2837–2844.
- [39] R. Moreira, E. Ochoa, J. Pinilla, A. Portugal, I. Suelves, Liquid-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Mo₂C supported on commercial CNF. Effects of operating conditions on conversion and product selectivity, *Catalysts* 8 (2018) 127.
- [40] H. Wang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, One-pot synthesized MoC imbedded in ordered mesoporous carbon as a catalyst for N₂H₄decomposition, *Chem. Commun.* (2008) 2565–2567.
- [41] C. Sayag, M. Benkhaled, S. Suppan, J. Trawczynski, G. Djéga-Mariadassou, Comparative kinetic study of the hydrodenitrogenation of indole over activated carbon black composites (CBC) supported molybdenum carbides, *Appl. Catal. A Gen.* 275 (2004) 15–24.
- [42] M. Lu, F. Lu, J. Zhu, M. Li, J. Zhu, Y. Shan, Hydrodeoxygenation of methyl stearate as a model compound over Mo₂C supported on mesoporous carbon, *React. Kinet. Mechan. Catal.* 115 (2015) 251–262.
- [43] F. Wang, J. Jiang, K. Wang, Q. Zhai, H. Sun, P. Liu, J. Feng, H. Xia, J. Ye, Z. Li, F. Li, J. Xu, Activated carbon supported molybdenum and tungsten carbides for hydro-treatment of fatty acids into green diesel, *Fuel* 228 (2018) 103–111.
- [44] L. Souza Macedo, R.R. Oliveira, T. van Haasterecht, V. Teixeira da Silva, H. Bitter, Influence of synthesis method on molybdenum carbide crystal structure and catalytic performance in stearic acid hydrodeoxygenation, *Appl. Catal. B* 241 (2019) 81–88.
- [45] K. Oshikawa, M. Nagai, S. Omi, Characterization of molybdenum carbides for methane reforming by TPR, XRD, and XPS, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9124–9131.
- [46] P. Trucano, R. Chen, Structure of graphite by neutron diffraction, *Nature* 258 (1975) 136.
- [47] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures 1*, Second Edition ed., Interscience Publishers, New York, 1963.
- [48] A. Romero, A. Nieto-Márquez, E. Alonso, Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol, *Appl. Catal. A Gen.* 529 (2017) 49–59.
- [49] Y. Qin, L. He, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Carbon-supported molybdenum-based catalysts for the hydrodeoxygenation of maize oil, *ChemCatChem* 6 (2014) 2698–2705.

ARTÍCULO IV *En revisión por Journal of Environmental*



On the hydrothermal-enhanced synthesis of highly selective Mo₂C catalysts to fully deoxygenated products in the guaiacol HDO reaction

E. Ochoa, D. Torres, J.L. Pinilla¹, I. Suelves

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza, Spain

Abstract

We describe the hydrothermal synthesis of carbon nanofibers (CNF) supported Mo₂C catalysts with improved efficiency in the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol as compared to the conventional incipient wetness route. Three different impregnation methods were evaluated after a careful optimization of the surface chemistry of the support to assist the impregnation of the Mo precursor. CNF pre-treated with HCl resulted in catalysts with larger Mo loadings due to a more difficult impregnation of the precursor. The Mo₂C/CNF catalysts obtained by carbothermal hydrogen reduction of the impregnated supports presented different physicochemical characteristics depending on the impregnation method, as revealed the characterization carried out by XRD, XPS, ICP-OES and STEM. The hydrothermal synthesis resulted in the best Mo₂C dispersion on the support surface and the largest guaiacol conversion (97 %) and HDO ratio (84 %) in the HDO of guaiacol at 300 °C and 34 bar H₂.

Keywords: *hydrodeoxygenation; guaiacol; molybdenum carbide catalysts; carbon nanofibers supported catalysts; bio-oil upgrading; hydrothermal synthesis*

¹ Corresponding author: José Luis Pinilla (jlpinilla@icb.csic.es)

1. INTRODUCTION

The use of carbide as an active phase in hydrogenating catalysis has been studied since Levy *et al.* reported a Pt-like behaviour for tungsten carbide materials [1]. This finding incentivised several authors to evaluate the catalytic activity of transition carbides to substitute platinum group metals in hydrogenation reactions [2-5]. Usually, these catalysts show unique reaction routes [6] and are very attractive to the industry due to nitrogen and sulphur resistance [7-10]. Regarding Mo based carbides, the conventional preparation technique is called temperature-programmed reaction (TPR), by which a Mo oxide reacts with mixtures of hydrogen and hydrocarbons as the carbon source to produce Mo₂C [11]. This synthesis usually led to β-Mo₂C (hexagonal closed packed structure), although the development of alternative methods revealed other metastable structures, such as α-MoC_{1-x} (fcc crystal system) and η-Mo₃C₂ (metal-coordinated carbon octahedron) [12-16].

Several factors influence the final Mo₂C structure; nonetheless, a dependence on the carbon content of the carburizing agent is observed, where carbon-rich precursors favour the formation of α-MoC_{1-x} [16-23]. Besides, the flowing gas composition, the synthesis temperature and time also contribute to the final structure. Liang *et al.* demonstrated that the resulting Mo crystal system was dependant the gas composition: flowing H₂ on ammonium heptamolybdate (AHM) impregnated carbon resin led into β-Mo₂C, in contrast to a mixture of α-MoC_{1-x} and β-Mo₂C when an H₂/Ar flow was used [12]. Preiss *et al.* observed a dependence with the Mo precursor and the synthesis time. They synthesized two molybdenum precursors, namely MoO₂ and molybdenum glycolate, by the addition of Mo in either aqueous solution of H₂O₂ or ethyleneglycol; once the precursor was formed, a carbon source (carbon gel or saccharose) was added. Then these materials were heated up to 1500 °C in an inert atmosphere. Depending on the reducing agent, more proportion of β-Mo₂C were obtained after the carburization. When H₂O₂ was used, MoO₂ was mainly transformed into β-Mo₂C

mixed with α -MoC_{1-x}. On the other hand, when molybdenum glycolate was used the final material was mostly compound of α -MoC_{1-x} mixed with β -Mo₂C [17].

Comparing the catalytic results of the Mo₂C structures, either α or β phases showed high catalytic activity. α -MoC_{1-x} showed high activity and stability in methane dry reforming while β -Mo₂C in dehydrogenation [24], hydrogenolysis [25], hydrodenitrogenation [26] and hydrodesulfurization [27]. The use of carbon supports in the preparation of Mo carbides, where the supports acts as the carbon source, mitigates the contamination by polymeric carbon deposition observed after TPR synthesis using hydrocarbons in the gas flow [28]. Therefore, the carburization of Mo on carbon supports typically uses pure H₂ at relative low temperatures (600-800 °C) and it is denoted carbothermal hydrogen reduction (CHR) [29, 30]. Several carbon supports have been employed in CHR for the purpose of determinate the optimal operating conditions: activated carbons (AC) [29, 31-39], carbon blacks (CB) [28, 40, 41], carbon nanotubes (CNT) [28, 32, 39, 42-46], carbon nanofibers (CNF) [32, 39, 47-49], ordered mesoporous carbons (OMC) [50, 51] and graphene-based materials [39, 52].

It is well known the importance of the surface chemistry of the carbon material on its application as catalyst support, especially surface oxygen groups [53-56], as it has previously reported for several active phases [57-61]. However, few authors have studied the relevance of the surface chemistry on the carbon-supported Mo catalysts before carburization. Li *et al.* demonstrated the enhancement of the dispersion by oxygen functional groups in the case of CNT impregnated with AHM via incipient wetness. These functionalities acted as anchor sites to interact with the Mo oxyanion species and thermal stabilizes the material which reduces the carburization temperature [42].

Carbon nanofibers (CNF) are commonly used as support in heterogeneous catalysis due to its high surface area and its tuneable surface chemistry. Likewise, the chemical environment and its interaction with the precursor are relevant features that may affect the final dispersion [62].

Regardless of the carbon-related surface functionalities, the impregnation method may also contribute to the strength of the active phase anchorage [63-65]. Typically, carbon support impregnation is usually carried out by two general methods: incipient wetness (also called dry impregnation) and excess-solution impregnation (wet impregnation). The former consists of filling the pores with a precursor solution added drop by drop, whereas the latter involves the use of a volume of precursor solution larger than that of the pores. In both methods, the impregnated material is finally dried to obtain the active phase deposited on the support [66]. These methods were conventionally used in the impregnation of carbon supports with Mo precursor to obtain its respective carbide by CHR [31, 46, 51, 67]. Alternatively, solvothermal synthesis (hydrothermal synthesis when water is the solvent used) involves the confinement of the precursor solution and the support in an autoclave reactor, which is heated above the solvent boiling point resulting in a self-generated pressure. High pressure and temperature promote the solubility and reactivity of both precursor and support [68]. Temperature, time, pressure and the nature of the species involved modify the precursor-support interaction, and thus different operating conditions may affect the final catalyst properties. The solvent characteristics (polarity, dielectric constants, and viscosity) may affect equilibriums and kinetics [69]. The hydrothermal synthesis is carried out at temperatures above 100 °C and pressures higher than 1 bar [70], and is widely used to the formation of large good-quality crystals with good control of its phases [71]. Even though hydrothermal methods for preparing Mo₂C based catalysts have been employed [72-75], for the best of our knowledge a comparative study of this technique with conventional impregnation methods has never been carried out.

As briefly describes above, both the functionalities of the support and the impregnation method may result in different precursor-support interactions and hence in catalysts with different catalytic activity. In this work, we describe the synthesis of carbon nanofibers (CNF)

supported Mo₂C catalysts via three different impregnation methods, namely dry impregnation (DI), hydrothermal synthesis (HT) and ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis (EG-HT). Firstly, carbon support surface chemistry was modified in order to create different amounts of oxygen functional groups, which modifies the metal-support interaction. A mild treatment with HCl was revealed as the most effective to allow the impregnation of the Mo precursor in the HT synthesis. Catalysts were evaluated in HDO of guaiacol at mild operating conditions, revealing the improved performance of the catalyst prepared via hydrothermal route as compared to the conventional incipient wetness route.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Synthesis and treatment of CNF

CNF were produced by synthetic biogas decomposition (CH₄:CO₂; 50:50, v/v) over a Ni:Co:Al catalyst (33.5:33.5:33; wt. %) as described elsewhere [48, 76]. Briefly, the reaction was conducted in a rotatory bed reactor at 650 °C using a weight hourly space velocity of 30 l_N/(g_{cat} h). As-produced CNF were treated by sonication (ultrasound bath) with HCl (37 %, 50 ml/g) at 60 °C for 4 h. The product was filtered, washed and dried. The as-prepared support (denoted CNF-HCl) was used as starting material for further oxidation. Thus, CNF-HNO₃ were prepared by oxidation of CNF-HCl with HNO₃ (65 %, 25 ml/g) under reflux and at the boiling point during 1 h. Equally, the material was filtered, rinsed with deionized water until pH = 7, and dried. These treatments aimed to remove the catalyst trapped in the CNF and create oxygen functional groups over the support surface, intending to facilitate the subsequent metal dispersion, as detailed in previous works [77, 78]. Finally, CNF-N₂ was produced by thermal treatment of CNF-HNO₃ with N₂ (100 ml/min) at 650 °C for 2 h in a fixed-bed quartz reactor. The ramp used to reach that temperature was 10 °C/min. The

purpose of the last treatment was the removal of the less thermostable oxygen groups generated during the treatment with HNO₃.

2.2 Synthesis of Mo₂C catalysts

Mo₂C catalysts were prepared using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (AHM) as Mo precursor and through different synthesis routes: dry impregnation (DI), hydrothermal synthesis (HT) and ethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis (EG-HT). DI route involved the drop by drop impregnation of AHM on the desired support to achieve a nominal Mo loading of 10 wt. %. The resulting impregnated material (AHM/CNF-DI) was dried overnight at 80 °C. Before impregnation, the absorption volume of each support was determined by humectancy tests. HT route was carried out at 180 °C for 24 h using a 300 ml autoclave reactor under vigorous agitation. Previous the reaction, an aqueous solution of 150 ml composed by AHM (0.44 g) and CNF (2 g) (target Mo content: 10 wt. %) was sonicated 30 min at RT. Subsequently, this dissolution was introduced in the reactor and 50 ml of deionized water was added. After the synthesis, the solid material was filtered, washed to remove the weakly bonded Mo anions and dried overnight at 80 °C. Finally, EG-HT route involved the presence of ethylene glycol in the HT synthesis. In this case, the same amounts of AHM and CNF were dissolved in 150 ml ethylene glycol/water solution (6 vol. %). Equally to HT, the reaction was conducted after adding 50 ml of deionized water.

After impregnation, materials were carborreduced following the procedure elsewhere described [48]. Briefly, impregnated material was carburized in a fixed-bed quartz reactor under a flow of H₂ (100 ml/min) at 750 °C (1 °C/min) during 1 h. After carburization, the reactor was cooled to RT under pure N₂ flow. Then, the catalyst was passivated for 2 h with a gas mixture of O₂:N₂ (1:99 % vol./vol.).

2.3 Hydrodeoxygenation of guaiacol

The catalytic tests were conducted following the procedure elsewhere described [48]. Briefly, the reactor was loaded with 1.4 ml of guaiacol, 40 ml of n-decane and 0.2 g of catalyst. To know the support contribution in the activity of the catalysts, treated CNF were tested in the HDO under the same conditions as the catalysts. Before the heating up, the pressure was increased to 20 of H₂ at RT. Subsequently, the temperature was set in 300 °C under agitation (300 rpm), which increased the reaction pressure to 32-34 bar. Once the temperature was reached, the reaction was carried out for 2 h under vigorous stirring (1000 rpm). The final liquid was evaluated by CG-FID and the following parameters were used to determine the catalytic performance:

Conversion (%) = (mol of guaiacol in feed – mol of guaiacol in the product)/mol of guaiacol in feed × 100

HDO ratio (%) = (mol of O in feed – mol of O in the product)/ mol of O in feed × 100

SPY (wt. %) = (mass of product/mass of Mo in the catalyst) × 100

Product yield (%) = (mass of product/mass of guaiacol in feed) × 100

2.4 Characterization techniques

The textural properties characterization was conducted by N₂ physisorption at 77 K using a Micrometrics ASAP2020 apparatus. The previous degasification of the samples was performed at 150 °C. The metallic content was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; Spectroblue, AMETEK). The morphology of the catalysts was undertaken using a high-resolution transmission electron microscope (Tecnai F30; FEI) at 300 KeV by scanning transmission electron technique (STEM). A Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer (DIFRAC PLUS EVA 8.0) using Ni-filtered CuK α radiation and a secondary graphite monochromator, was used for the scanning ($2\theta = 20-80^\circ$; 0.0167°/s), identifying and measuring the crystal phases (TOPAS software). X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS) patterns were obtained in an ESCAPlus (OMICRON) spectrometer. X-ray was operated at 225 W (15 mA and 15 kV) using a non-monochromatized MgAl α ($h\nu = 1486.7$ eV). Deconvolution and processing of XPS spectra were performed by CASA XPS software. The temperature-programed decomposition (TPD) profiles were obtained in an Autochem II apparatus (Micrometrics), coupled to a MS detector, raising the temperature to 1050 °C (10 °C/min) under 100 ml/min flow of Ar/He. CO and CO₂ curve deconvolution was performed using multiple Gaussian functions and a non-linear least-squared optimization procedure based on Levenberg-Marquardt algorithm taking into account that carboxylic anhydride desorbed in CO and CO₂ so the desorption temperature and the total area should be equal.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of the pre-treated CNF

Three different pre-treatments were used to modify the CNF surface chemistry with the aim of improving the AHM-support interaction. The acid treatments also eliminated partially the remaining catalyst used for CNF growth. To quantify the amount and chemical nature of the surface oxygen groups formed on each pre-treated CNF, TPD was conducted (Figure 1). Likewise, TPD deconvolution was performed following elsewhere established assignments [79, 80] (Figure S1 in Supplementary Information). The results of the deconvolutions are summarized in Table 1. CO desorption curves were deconvoluted into 6 defined peaks, corresponding to basic or neutral groups, centred around 250 °C (adsorbed CO), 400 °C (carboxylic anhydride), 540 °C (esters), 635 °C (phenols), 745 °C (carbonyl-semiquinone) and 890 °C (pyrone-type structures). On the other hand, CO₂ desorption curves were deconvoluted into 4 peaks centred at around 240 °C (carboxylic acids), 400 °C (carboxylic anhydride), 620 °C (as a double contribution of peroxides and lactones) and 740 °C (second lactones group:

Lactone II, with a different energetic site than Lactone I), corresponding to acidic surface groups. As expected, CNF-HNO₃ support showed the largest amount of oxygen-containing functional groups, followed by CNF-N₂ and CNF-HCl. TPD curves of CNF-HNO₃ showed a large contribution of acidic groups such as carboxylic acids (17.7 mol. %) and anhydrides (7.8 mol. %). Besides, this sample had a great contribution of basic and neutral groups desorbed as CO, being the most notorious phenols (25.4 mol. %) and carbonyl-semiquinone groups (30.1 mol. %). The oxygen groups created by HCl treatment were mostly carbonyl-semiquinone, pyrone and esters type that desorbed in the form of CO. In contrast, the presence of acidic groups that desorbed into CO₂ was negligible for this sample. Finally, the TPD profile of CNF-N₂ confirmed the almost complete elimination of acid type surface oxygenate groups desorbed as CO₂ (less than 5.6 mol. %). However, the functional oxygen groups desorbing above 650 °C remained. In this sense, carbonyl-semiquinone, pyrone-type structures, and residual phenols were not completely removed.

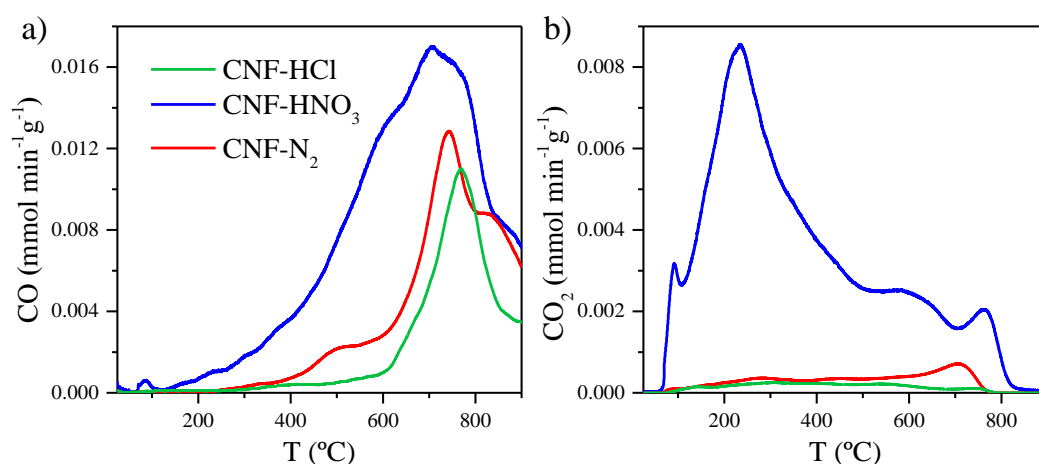


Figure 1. MS spectra for CNF-HCl, CNF-HNO₃ and CNF-N₂ obtained by TPD. a) CO and b) CO₂ signals.

Table 1. Oxygen-containing groups on pre-treated CNF determined from TPD curves deconvolution.

O-containing groups	CNF-HCl (mol %)	CNF-HNO ₃ (mol %)	CNF-N ₂ (mol %)
Carboxylic acids	1.3	17.7	1.9
Carboxylic anhydrides	2.4	7.8	2.7
Peroxides	1.3	1.4	0.0
Lactone I+ Lactone II	0.5	5.0	2.5
Phenols	5.6	25.4	13.6
Esters	15.6	2.9	0.0
Carbonyl-semiquinone	44.3	30.1	50.0
Pyrone-type	28.9	7.1	29.1

After pre-treatments, extensive removal of metals used in the CNF growth catalyst was confirmed by XRD and ICP-OES analysis (see Figure S2 and Table S1 in Supplementary Information, respectively). The initial metallic content measured by ICP-OES for CNF (4.2 wt. %), decreased with the successive pre-treatments: CNF-HCl (3.2 %) > CNF-HNO₃ (1.7 %) > CNF-N₂ (1.2 %). According to this, their respective diffractograms showed a high decrease of the Ni-Co alloy signal. Due to this metal elimination, the N₂ physisorption characterization (see Table S1 in Supplementary Information) showed a successive increase in BET specific surface areas after each pre-treatment: CNF (86 m²/g) < CNF-HCl (92 m²/g) < CNF-HNO₃ (99 m²/g) < CNF-N₂ (110 m²/g).

3.2 Effect of the pre-treatment of CNF on the support-precursor interaction

The modified CNF were impregnated with AHM using DI, HT and EG-HT methods, resulting in notorious differences in the final Mo content as summarized in Table 2. Only the DI method achieved the targeted metal content regardless of the support pre-treatment. Regarding the hydrothermal methods (HT and EG-HT), the incorporation of Mo was higher in the CNF-HCl-treated support (5-6 wt. %). Irrespective of the pre-treatment used, the addition of ethylene glycol in the hydrothermal impregnation method increased the resulting Mo content. During impregnation in an aqueous medium, AHM may decompose into HMo₇O₂₄⁵⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻ or MoO₄²⁻ anions at neutral pH conditions [81]. Therefore, the lower

Mo loading achieved with CNF-HNO₃ and CNF-N₂ might be related to ionic repulsions between the Mo anions and the oxygen groups present in the support. These weakly bonded Mo species would be lost during the filtering and washing steps in the impregnation process. CNF-HNO₃ presented the largest amount of acid surface groups (mainly those desorbed as CO₂ in the TPD). On the other hand, TPD profiles of CNF-HCl and CNF-N₂ were quite similar although small differences in surface chemistry can be distinguished. Thus, CNF-HCl had lower amount of carboxylic acids, anhydrides and phenols, indicating that the presence of these oxygen surface groups might be detrimental for the AHM impregnation; on the other hand, the amount of esters in CNF-HCl was relatively larger, pointing out to a possible positive effect of these less acidic groups in the interaction with the Mo anions. Henceforth, only CNF-HCl was considered as adequate support for further studies.

Table 2. Mo weight content determined by ICP-OES results of pre-treated CNF impregnated by different methods.

	DI	HT	EG-HT
CNF-HCl	9.90	5.06	5.96
CNF-HNO ₃	9.92	0.97	3.57
CNF-N ₂	9.86	1.01	1.68

The structural and chemical properties of impregnated CNF-HCl were studied by XRD and XPS (Figure S3 and Figure S4, respectively, in Supplementary Information). No obvious differences were observed by XRD among the samples, indicating the poor crystalline nature of the resulting Mo species. Nonetheless, the Mo oxidation state was determined by the deconvolution of the XPS Mo3d region (Figure S4 and Table 3). For AHM/CNF-HCl DI, only a spin orbital doublet (Mo⁶⁺, located at 232.0 eV), was observed assigned to molybdate anions (MoO₄²⁻ or Mo₂O₇²⁻ among the most probable) in aqueous solution [81]. The fact, that

AHM is decomposed at temperatures higher than 200 °C [48], and this sample has only been subjected to a drying process at 80°C permit such assignation. For HT impregnated derived samples, same doublet is clearly observed. In this case, the assignation may correspond again to Mo⁶⁺ but in in form of MoO₃. The hydrothermal treatment carried out at 180°C may help to decompose the AHM salt. Besides this, a small contribution of Mo⁵⁺ species was detected in the HT-EG samples. Ethylene glycol is typically used in hydrothermal synthesis as a reduction agent [82-84] and hence it may promote the transformation of Mo⁶⁺ species into Mo⁵⁺. The Mo/C ratio, typically used to assess the Mo dispersion on the catalyst surface, followed the order: HT > EG-HT > DI. Likewise, the Mo surface atomic content also followed the same order (Table 3).

Table 3. Surface chemistry of impregnated supports measured by XPS

Sample	Surface composition (at. %)				Mo3d (at. %)	
	C	O	Mo	Mo/C	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺
AHM/CNF-HCl DI	95.3	3.3	0.6	0.006	100	0
AHM/CNF-HCl HT	90.3	6.6	2.4	0.027	100	0
AHM/CNF-HCl EG-HT	92.9	5.6	0.9	0.010	93.5	6.5

3.3 Characterization of Mo₂C/CNF catalysts

AHM-impregnated CNF-HCl supports were subjected to CHR and subsequently characterized. XRD analysis (Figure 2) revealed the presence of the β-Mo₂C and graphite phases as the main structural constituents in all cases. The absence of molybdenum oxide reflections indicates the complete carburization of the Mo precursor. Besides, prominent reflections at 44.4, 51.8 and 76.2° associated with an equimolar Ni-Co alloy were also observed [76], being more intense in catalysts obtained by hydrothermal impregnation methods. The increase in the relative Ni-Co alloy content in the catalysts is a consequence of the weight loss experienced during CHR, and it is related to the transformation of the AHM into Mo₂C and the support gasification (see weight loss in Table 4). In a previous work [39], we disclosed the effect of the extension of the CHR stage on the physicochemical properties

of the resulting catalyst including the final Mo content and β - Mo_2C crystal size. According to XRD, the average β - Mo_2C crystal size for the DI catalyst was 10.9 nm, whereas for the HT and EG-HT catalysts this value was around 14 nm. The final Mo content is a direct consequence of the initial Mo content in the impregnated supports and the extent of the gasification. In this sense, a Mo loading in the range 14.0-18.4 wt. % was measured by ICP-OES. Likewise, Ni and Co concentrations in the catalysts obtained by hydrothermal impregnation methods increased, accounting for 13.7 and 9.4 wt. % in the cases of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF-HCl}$ EG-HT and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF-HCl}$ HT, respectively. However, considering exclusively the surface atomic composition of catalysts determined by XPS (Table 5), the concentration of Ni and Co is significantly lower as compared to ICP-OES data. A plausible explanation is that these particles are embedded in the carbon matrix (inside of the nanofiber) and hence are not detected by XPS, a surface-sensitive technique. This may anticipate that the presence of Ni and Co does not have any implication of the performance of the catalyst in the HDO of guaiacol (see below). Regarding the Mo dispersion, the ratio Mo/C was higher for the HT derived catalyst, and it follows the same order as in the AHM impregnated samples.

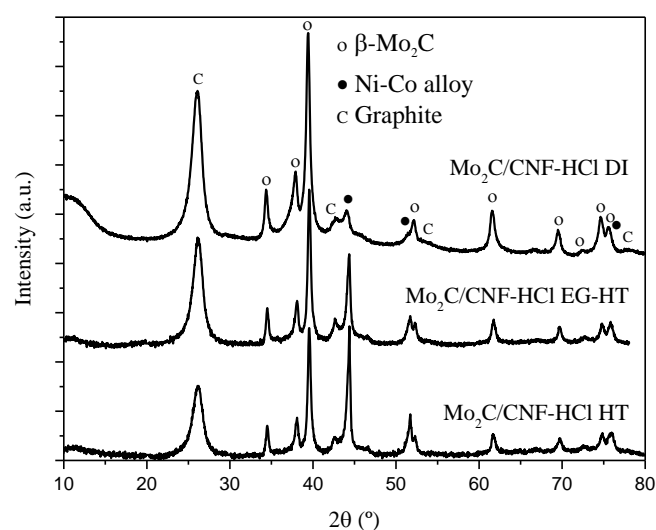


Figure 2. XRD patterns of the Mo₂C catalysts using CNF-HCl impregnated by DI, HT or EG-HT as the support.

Table 4. Summary of the Mo₂C catalysts using CNF-HCl impregnated by DI, HT or EG-HT as support.

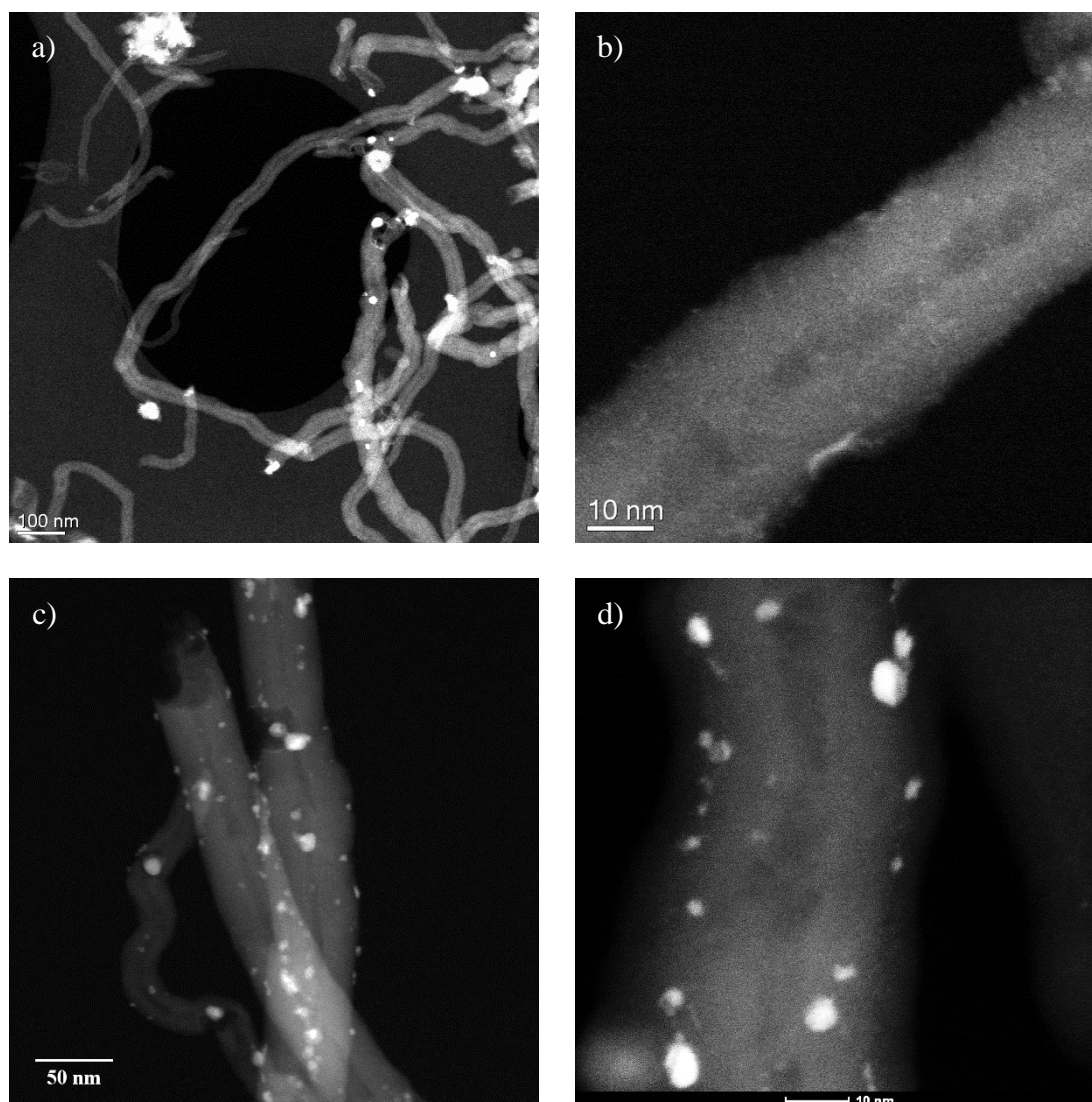
	CHR mass loss	XRD	ICP-OES		
	(wt. %)	Mo ₂ C (nm)	Mo (wt. %)	Ni (wt. %)	Co (wt. %)
Mo ₂ C/CNF-HCl DI	61.8	10.9	18.4	1.24	1.65
Mo ₂ C/CNF-HCl HT	67.8	14.2	14.5	6.9	6.8
Mo ₂ C/CNF-HCl EG-HT	65.5	14.1	14.0	4.8	4.6

Table 5. Atomic surface composition by XPS for the catalysts synthesized by different impregnation methods.

	C	O	Mo	Ni	Co	Mo/C
Mo ₂ C/CNF-HCl DI	79.07	10.61	4.27	0.09	0.04	0.054
Mo ₂ C/CNF-HCl HT	73.32	14.5	6.41	0.05	0.32	0.087
Mo ₂ C/CNF-HCl EG-HT	72.67	17.27	5.46	0.15	0.27	0.075

Finally, morphology and chemical composition of the catalysts were further characterized by STEM (Figure 3) and EDX (Figure S5 and Figure S6 in Supplementary Information), respectively. STEM images showed clear differences in the size and the distribution of the β -Mo₂C particles formed on the CNF surface. At a glance, only the hydrothermally-synthesized catalysts (HT and EG-HT) exhibited well-defined β -Mo₂C nanoparticles on the CNF surface. Mo₂C/CNF-HCl DI (Figure 3a-b) showed the existence of Mo-based particles of less 2 nm coating the support surface (Figure 3b). On the other hand, large Ni-Co nanoparticles seem to be located in the CNF inner face (Figure 3a). Mo₂C/CNF-HCl HT (Figure 3c-d) showed β -Mo₂C particles of 5.88 ± 4.29 nm covering the CNF surface. As a result of the carburization,

MoO_x particles consumed part of the CNF carbon surface for the formation of the carbide phase as can be seen in Figure 3c. Although particles of less than 2 nm were not identified in this sample, the shortening of the nanofibers was detected. Finally, Mo₂C/CNF-HCl EG-HT (Figure 3e-f) showed the largest β-Mo₂C particle sizes, with a distribution centred at 10.61 ± 6.48 nm. On this occasion, metallic particles inside the CNF were detected as in the case of Mo₂C/CNF-HCl DI. In all cases, it should be noted the presence of big Ni-Co alloy particles according to the EDX measurements (Figure S6 and Figure S7 in Supplementary Information), and the isolated formation of coarse β-Mo₂C particle aggregates.



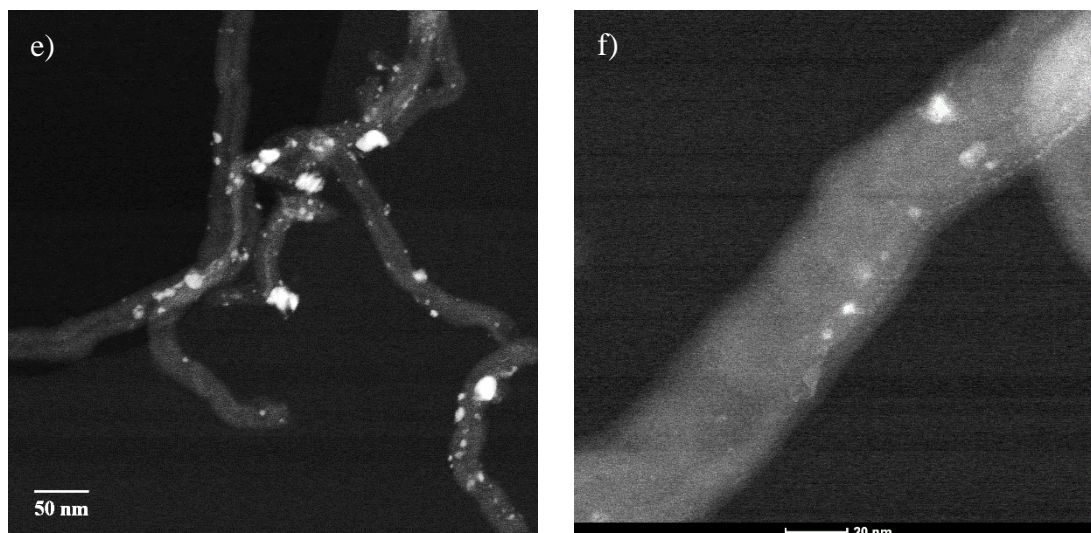


Figure 3. STEM images of the catalysts prepared by a-b) DI, c-d) HT y e-f) EG-HT impregnation methods.

3.4 Performance of Mo₂C/CNF catalysts in the HDO of guaiacol

Catalysts were tested in the HDO of guaiacol at 300 °C during 2h and under 34 bar of H₂ (20 bar at RT conditions), and the resultant liquid was analysed by GC. The product yield of the different products (Figure 4 and Table S2 in Supplementary Information) are grouped attending to the number of oxygen atoms removed from the original guaiacol structure, as previously reported [49, 85]: thus, “2-Oxy”, “1-Oxy” and “0-Oxy” referes to 2, 1 and 0 oxygen atoms removed from guaiacol molecule, respectively. 2-Oxy or fully deoxygenated compounds include mainly benzene and cyclohexane; 1-Oxy or mono-deoxygenated compounds comprise phenol, anisole, cresol, xylenol and cyclohexanol; while 0-Oxy or no-deoxygenated compounds contain catechol. Likewise, the performance of the catalysts in the HDO of guaiacol was studied in terms of conversion and HDO ratio (Figure 4a). In these tests, carbon balance typically closed above 80 %, and the mass balance revealed the formation via condensation reactions of soluble high molecular weight oligomers, which could not be detected by GC [48, 85, 86]. The values reported in this work for the catalytic tests are in line with previous work related to guaiacol HDO [85-87]. For comparison

purposes, the catalytic contribution of the CNF-HCl support is also included. The support activity exhibited low activity with 11.1 % of guaiacol conversion and low deoxygenation (HDO ratio) of 9.9 %. In this case, the amount of oligomers in the liquid fraction is majority as occurs in reactions without catalyst [48, 87].

For the catalysts, conversion and HDO ratio followed the trend: HT > EG-HT > DI. Thus, the largest guaiacol conversion value (97 %) and HDO ratio (84 %) were obtained with the catalyst prepared by the HT method. Among the Mo₂C/CNF catalysts developed and tested in our previous works (all of them obtained by DI impregnation) [39, 47-49, 85], the present HT-obtained catalyst stands out in both guaiacol conversion and HDO ratio, being 59-80 and 33-63 % the highest results obtained so far, respectively. 90 and 47 % of conversion and HDO ratio, respectively, were obtained for more severe reaction conditions (3 h, 330 °C and 30 bar of initial H₂ pressure) [85]. The catalytic performance of Mo₂C may be dictated by a number of parameters, among them the Mo₂C crystal size, Mo loading and Mo content at the surface. The characterization data here gathered allows discrimination among these. For instance, HT based catalyst had a similar crystal size of ca. 14 nm and similar Mo loading. However, it is obvious that the HT catalyst performed better than EG-HT. This can be tentatively related to the Mo surface amount measured by XPS (see Table 5). In fact, both the Mo atomic surface and the Mo/C ratio, which as previously commented, can be taken as an indication of the Mo dispersion, followed the same trend as in conversion and HDO ratio values. However, the catalytic effect of the inherent metallic content (Ni and Co) of the CNF cannot be ruled out. Nonetheless, the fact that the surface atomic content of these metallic species detected by XPS is very low (<0.5 %), indicate that this Ni and Co particles are mostly embedded in the inner part of the CNF and thus not accessible for the reactant, together with the almost negligible catalytic effect of the parent CNF (containing 3.2 wt. % of metallic species) pointed out to a minimum catalytic effect of Ni and Co.

The impregnation method also affected the distribution of the reaction products. Mo₂C/CNF DI showed the largest contribution of 2-Oxy products which led to the lowest HDO ratio. Conversely, hydrothermally impregnated catalysts obtained the greatest 0-Oxy product formation which led to the highest HDO ratio. Notwithstanding, Mo₂C/CNF HT exhibited a high concentration of deoxygenation products, which led to the highest HDO ratio (83.96 %). The product yield (g of product/g of guaiacol) is included in Table S2. The product yield distribution obtained with the support shows high amounts of xylenol. When the active phase (Mo₂C) was introduced on the carbon matrix, the mainly products obtained were cyclohexane + benzene (C+B), phenol and cyclohexanol. Nevertheless, to compare the catalysts accounting the Mo content, specific product yield (SPY) was showed in Figure 4b, as previous reported in [39, 49]. Comparing C+B to Phenol, the Mo₂C/CNF DI produced similar amounts of both, whereas the Mo₂C/CNF EG-HT and Mo₂C/CNF HT exhibit higher amounts of C+B. Regarding the cyclohexanol formation, the Mo₂C/CNF EG-HT catalyst produced high SPY for this compound, albeit the C+B still being the main product. The cyclohexanol formation is produced by the hydrogenation of phenol [88]. Finally, the Mo₂C/CNF HT exhibited both the highest C+B SPY and the total SPY (sum of all SPY) which may be motivated by the highest Mo dispersion, as XPS study revealed.

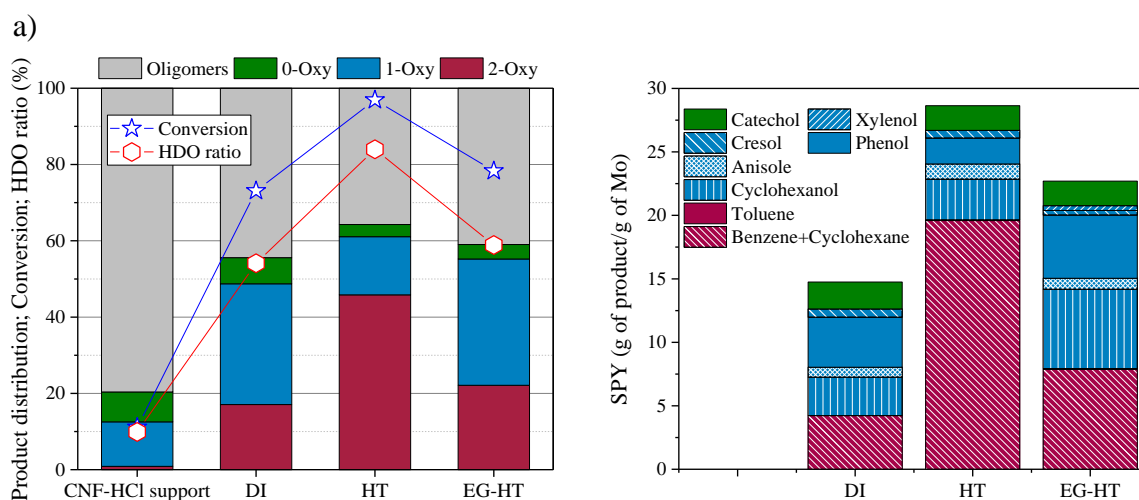


Figure 4. Catalytic results of the HDO of guaiacol for β -Mo₂C catalysts obtained by different impregnation methods: a) guaiacol conversion, HDO ratio and product distribution grouped by the number of oxygen atoms removed from the original guaiacol molecule; b) product production per gram of Mo (SPY). Guaiacol HDO conditions: 300 °C, 34 bar of H₂ pressure and 2 h.

4. CONCLUSIONS

A new route for the synthesis of carbon nanofibers (CNF) supported Mo₂C catalysts via a hydrothermal impregnation followed by carbothermal reduction under H₂ flow was developed. The surface chemistry of the carbon support, particularly the presence of ester groups, played an important role in the adsorption of the molybdate anions. Better contact was assured when a mild oxidation treatment with HCl was carried out, resulting in a support bearing low amount of oxygenated surface groups. Once the catalyst was carboreduced, XPS analysis revealed that the dispersion of the Mo₂C phase was higher for the HT catalyst as compared to the reference catalyst prepared via dry impregnation. The catalyst prepared using the hydrothermal route displayed an outstanding performance in the guaiacol hydrodeoxygenation (97 % conversion), and high yield to complete deoxygenated products, outperforming the results obtained with the reference catalyst. Liquid products were mainly composed by cyclohexane, benzene and phenol.

Acknowledgements

This work was funded by the European Regional Development Fund and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2017-83854-R). Elba Ochoa would like to express their gratitude to the “Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades” for the award of an FPI scholarship. The authors gratefully acknowledge “Laboratorio de

Microscopías Avanzadas” at “Instituto de Nanociencia de Aragón - Universidad de Zaragoza” for offering access to the microscope and expertise.

References

- [1] R.B. Levy, M. Boudart, Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis, *Science*, 181 (1973) 547-549.
- [2] S. Ramanathan, S.T. Oyama, New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 16365-16372.
- [3] C. Phamhuu, M.J. Ledoux, J. Guille, Reactions of 2- and 3-Methylpentane, Methylcyclopentane, Cyclopentane, and Cyclohexane on Activated Mo₂C, *Journal of Catalysis*, 143 (1993) 249-261.
- [4] P.A. Aegerter, W.W.C. Quigley, G.J. Simpson, D.D. Ziegler, J.W. Logan, K.R. McCrea, S. Glazier, M.E. Bussell, Thiophene Hydrodesulfurization over Alumina-Supported Molybdenum Carbide and Nitride Catalysts: Adsorption Sites, Catalytic Activities, and Nature of the Active Surface, *Journal of Catalysis*, 164 (1996) 109-121.
- [5] P.D. Costa, C. Potvin, J.-M. Manoli, B. Genin, G. Djéga-Mariadassou, Deep hydrodesulphurization and hydrogenation of diesel fuels on alumina-supported and bulk molybdenum carbide catalysts, *Fuel*, 83 (2004) 1717-1726.
- [6] W. Luc, F. Jiao, Synthesis of Nanoporous Metals, Oxides, Carbides, and Sulfides: Beyond Nanocasting, *Accounts of Chemical Research*, 49 (2016) 1351-1358.
- [7] A.C. Lausche, J.A. Schaidle, L.T. Thompson, Understanding the effects of sulfur on Mo₂C and Pt/Mo₂C catalysts: Methanol steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, 401 (2011) 29-36.
- [8] A.P.E. York, C. Pham-Huu, P. Del Gallo, E.A. Blekkan, M.J. Ledoux, Comparative Effect of Organosulfur Compounds on Catalysts for the n-Heptane Isomerization Reaction at

Medium Pressure: Mo₂C-Oxygen-Modified, MoO₃-Carbon-Modified, Pt/γ-Al₂O₃, and Pt/β-Zeolite Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 672-682.

[9] S. Posada-Pérez, P.J. Ramírez, J. Evans, F. Viñes, P. Liu, F. Illas, J.A. Rodriguez, Highly Active Au/δ-MoC and Cu/δ-MoC Catalysts for the Conversion of CO₂: The Metal/C Ratio as a Key Factor Defining Activity, Selectivity, and Stability, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 8269-8278.

[10] Q. Lu, C.-J. Chen, W. Luc, J.G. Chen, A. Bhan, F. Jiao, Ordered Mesoporous Metal Carbides with Enhanced Anisole Hydrodeoxygenation Selectivity, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 3506-3514.

[11] J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart, Molybdenum carbide catalysts, *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 125-133.

[12] P. Liang, H. Gao, Z. Yao, R. Jia, Y. Shi, Y. Sun, Q. Fan, H. Wang, Simple synthesis of ultrasmall β-Mo₂C and α-MoC_{1-x} nanoparticles and new insights into their catalytic mechanisms for dry reforming of methane, *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017) 3312-3324.

[13] K. Yamaura, Q. Huang, E. Takayama-Muromachi, Superconductivity and structure of η-Mo₃C₂, *Physica C: Superconductivity*, 468 (2008) 1135-1137.

[14] O. Katsuhiko, N. Masatoshi, O. Shinzo, Active Species of Molybdenum Carbide Catalysts in Methane Reforming: η-Mo₃C₂, *Chemistry Letters*, 29 (2000) 1086-1087.

[15] K. Oshikawa, M. Nagai, S. Omi, Characterization of Molybdenum Carbides for Methane Reforming by TPR, XRD, and XPS, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 9124-9131.

[16] W. Xu, P.J. Ramirez, D. Stacchiola, J.A. Rodriguez, Synthesis of α-MoC_{1-x} and β-MoC_y Catalysts for CO₂ Hydrogenation by Thermal Carburization of Mo-oxide in Hydrocarbon and Hydrogen Mixtures, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 1418-1424.

- [17] H. Preiss, B. Meyer, C. Olschewski, Preparation of molybdenum and tungsten carbides from solution derived precursors, *Journal of Materials Science*, 33 (1998) 713-722.
- [18] H.J. Guzmán, W. Xu, D. Stacchiola, G. Vitale, C.E. Scott, J.A. Rodríguez, P. Pereira-Almao, In situ time-resolved X-ray diffraction study of the synthesis of Mo₂C with different carburization agents, *Canadian Journal of Chemistry*, 91 (2013) 573-582.
- [19] C. Bouchy, C. Pham-huu, M.J. Ledoux, On the role of hydrogen during the reduction–carburization of MoO₃ into molybdenum oxycarbide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162 (2000) 317-334.
- [20] D.-V.N. Vo, C.G. Cooper, T.-H. Nguyen, A.A. Adesina, D.B. Bukur, Evaluation of alumina-supported Mo carbide produced via propane carburization for the Fischer–Tropsch synthesis, *Fuel*, 93 (2012) 105-116.
- [21] G. Vitale, M.L. Frauwallner, E. Hernandez, C.E. Scott, P. Pereira-Almao, Low temperature synthesis of cubic molybdenum carbide catalysts via pressure induced crystallographic orientation of MoO₃ precursor, *Applied Catalysis A: General*, 400 (2011) 221-229.
- [22] G. Vitale, M.L. Frauwallner, C.E. Scott, P. Pereira-Almao, Preparation and characterization of low-temperature nano-crystalline cubic molybdenum carbides and insights on their structures, *Applied Catalysis A: General*, 408 (2011) 178-186.
- [23] T.-c. Xiao, A.P.E. York, V.C. Williams, H. Al-Megren, A. Hanif, X.-y. Zhou, M.L.H. Green, Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3896-3905.
- [24] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, Reactions of Propane on Supported Mo₂C Catalysts, *Journal of Catalysis*, 195 (2000) 316-325.
- [25] J.S. Lee, S. Locatelli, S.T. Oyama, M. Boudart, Molybdenum carbide catalysts 3. Turnover rates for the hydrogenolysis of n-butane, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 157-170.

- [26] C. Sayag, S. Suppan, J. Trawczyński, G. Djéga-Mariadassou, Effect of support activation on the kinetics of indole hydrodenitrogenation over mesoporous carbon black composites-supported molybdenum carbide, *Fuel Processing Technology*, 77-78 (2002) 261-267.
- [27] P. Da Costa, C. Potvin, J.M. Manoli, J.L. Lemberon, G. Pérot, G. Djéga-Mariadassou, New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184 (2002) 323-333.
- [28] W.F. Chen, C.H. Wang, K. Sasaki, N. Marinkovic, W. Xu, J.T. Muckerman, Y. Zhu, R.R. Adzic, Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 943-951.
- [29] D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, New Synthesis of Mo₂C 14 nm in Average Size Supported on a High Specific Surface Area Carbon Material, *Journal of Solid State Chemistry*, 141 (1998) 114-120.
- [30] C. Liang, Z. Wei, Q. Xin, C. Li, Synthesis and characterization of nanostructured Mo₂C on carbon material by carbothermal hydrogen reduction, in: E. Gaigneaux, D.E. De Vos, P. Grange, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz, G. Poncelet (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2000, pp. 975-982.
- [31] H. Wang, S. Liu, B. Liu, V. Montes, J.M. Hill, K.J. Smith, Carbon and Mo transformations during the synthesis of mesoporous Mo₂C/carbon catalysts by carbothermal hydrogen reduction, *Journal of Solid State Chemistry*, 258 (2018) 818-824.
- [32] E. Santillan-Jimenez, M. Perdu, R. Pace, T. Morgan, M. Crocker, Activated Carbon, Carbon Nanofiber and Carbon Nanotube Supported Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol, *Catalysts*, 5 (2015) 424.

- [33] C. Liang, P. Ying, C. Li, Nanostructured β -Mo₂C Prepared by Carbothermal Hydrogen Reduction on Ultrahigh Surface Area Carbon Material, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 3148-3151.
- [34] C. Liang, W. Ma, Z. Feng, C. Li, Activated carbon supported bimetallic CoMo carbides synthesized by carbothermal hydrogen reduction, *Carbon*, 41 (2003) 1833-1839.
- [35] R. Ma, K. Cui, L. Yang, X. Ma, Y. Li, Selective catalytic conversion of guaiacol to phenols over a molybdenum carbide catalyst, *Chemical Communications*, 51 (2015) 10299-10301.
- [36] J. Chang, T. Danuthai, S. Dewiyanti, C. Wang, A. Borgna, Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Carbon-Supported Metal Catalysts, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3041-3049.
- [37] J. Pielaszek, B. Mierzwa, G. Medjahdi, J.F. Maréché, S. Puricelli, A. Celzard, G. Furdin, Molybdenum carbide catalyst formation from precursors deposited on active carbons: XRD studies, *Applied Catalysis A: General*, 296 (2005) 232-237.
- [38] L. He, Y. Qin, H. Lou, P. Chen, Highly dispersed molybdenum carbide nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of vanillin, *RSC Advances*, 5 (2015) 43141-43147.
- [39] E. Ochoa, D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves, Nanostructured Carbon Material Effect on the Synthesis of Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Guaiacol Hydrodeoxygenation, *Energies*, 13 (2020) 1189.
- [40] C. Sayag, M. Benkhaled, S. Suppan, J. Trawczynski, G. Djéga-Mariadassou, Comparative kinetic study of the hydrodenitrogenation of indole over activated carbon black composites (CBC) supported molybdenum carbides, *Applied Catalysis A: General*, 275 (2004) 15-24.

- [41] R. Guil-López, E. Nieto, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions, *Journal of Solid State Chemistry*, 190 (2012) 285-295.
- [42] X. Li, D. Ma, L. Chen, X. Bao, Fabrication of molybdenum carbide catalysts over multi-walled carbon nanotubes by carbothermal hydrogen reduction, *Catalysis Letters*, 116 (2007) 63-69.
- [43] B. Frank, K. Friedel, F. Girgsdies, X. Huang, R. Schlögl, A. Trunschke, CNT-Supported Mo_xC Catalysts: Effect of Loading and Carburization Parameters, *ChemCatChem*, 5 (2013) 2296-2305.
- [44] J. Liang, R. Ding, Y. Wu, Y. Chen, K. Wu, Y. Meng, M. Yang, Y. Wang, Effective conversion of heteroatomic model compounds in microalgae-based bio-oils to hydrocarbons over β -Mo₂C/CNTs catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 411 (2016) 95-102.
- [45] J. Han, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils, *Green Chemistry*, 13 (2011) 2561-2568.
- [46] R. Barthos, A. Széchenyi, F. Solymosi, Efficient H₂ Production from Ethanol over Mo₂C/C Nanotube Catalyst, *Catalysis Letters*, 120 (2008) 161-165.
- [47] R. Moreira, E. Ochoa, J. Pinilla, A. Portugal, I. Suelves, Liquid-Phase Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Mo₂C Supported on Commercial CNF. Effects of Operating Conditions on Conversion and Product Selectivity, *Catalysts*, 8 (2018) 127.
- [48] E. Ochoa, D. Torres, R. Moreira, J.L. Pinilla, I. Suelves, Carbon nanofiber supported Mo₂C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process, *Appl. Catal., B*, 239 (2018) 463-474.

- [49] E. Ochoa, D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves, Influence of carburization time on the activity of Mo₂C/CNF catalysts for the HDO of guaiacol, *Catal. Today*, DOI [https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030\(2019\)](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030(2019)).
- [50] H. Wang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, One-pot synthesized MoC imbedded in ordered mesoporous carbon as a catalyst for N₂H₄decomposition, *Chemical Communications*, DOI 10.1039/B801057A(2008) 2565-2567.
- [51] Y. Qin, P. Chen, J. Duan, J. Han, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils, *RSC Advances*, 3 (2013) 17485-17491.
- [52] S.K. Kim, D. Yoon, S.-C. Lee, J. Kim, Mo₂C/Graphene Nanocomposite As a Hydrodeoxygenation Catalyst for the Production of Diesel Range Hydrocarbons, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 3292-3303.
- [53] H.-P. Boehm, H. Knözinger, Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.) *Catalysis: Science and Technology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1983, pp. 39-207.
- [54] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32 (1994) 759-769.
- [55] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- [56] J.L. Pinilla, H. Purón, D. Torres, I. Suelves, M. Millan, Ni-MoS₂ supported on carbon nanofibers as hydrogenation catalysts: Effect of support functionalisation, *Carbon*, 81 (2015) 574-586.
- [57] S. Dong Jin, P. Tae-Jin, I. Son-Ki, Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts, *Carbon*, 31 (1993) 427-435.

- [58] C. Li, Z. Shao, M. Pang, C.T. Williams, C. Liang, Carbon nanotubes supported Pt catalysts for phenylacetylene hydrogenation: effects of oxygen containing surface groups on Pt dispersion and catalytic performance, *Catalysis Today*, 186 (2012) 69-75.
- [59] V.Z. Radkevich, T.L. Senko, K. Wilson, L.M. Grishenko, A.N. Zaderko, V.Y. Diyuk, The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 335 (2008) 241-251.
- [60] A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 173 (1998) 313-321.
- [61] C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C.S.-M. de Lecea, The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts, *Journal of Catalysis*, 115 (1989) 98-106.
- [62] T.J. Bandoz, *Surface Chemistry of Carbon Materials*, Carbon Materials for Catalysis (eds P. Serp and J.L. Figueiredo)2008, pp. 45-92.
- [63] M. Gregori, P. Benito, G. Fornasari, M. Migani, S. Millefanti, F. Ospitali, S. Albonetti, Preparation of Pd/Cu MCM-41 catalysts for hydrodechlorination: Influence of the synthesis procedure, *Microporous and Mesoporous Materials*, 190 (2014) 1-9.
- [64] X. Li, I.M. Hsing, The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5250-5258.
- [65] M. Guo, G. Lu, The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts, *Catalysis Communications*, 54 (2014) 55-60.
- [66] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Carbon as Catalyst Support*, Carbon Materials for Catalysis2008, pp. 131-155.

- [67] H. Wang, S. Liu, K.J. Smith, Understanding selectivity changes during hydrodesulfurization of dibenzothiophene on Mo₂C/carbon catalysts, *Journal of Catalysis*, 369 (2019) 427-439.
- [68] W. Ouyang, A.R.P. Santiago, K. Cerdán-Gómez, R. Luque, Chapter 5 - Nanoparticles within functional frameworks and their applications in photo(electro)catalysis, in: J.P. Prieto, M.G. Béjar (Eds.) *Photoactive Inorganic Nanoparticles*, Elsevier 2019, pp. 109-138.
- [69] X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, B.H. Lu, Effect of solvent on the microstructures of nanostructured Bi₂Te₃ prepared by solvothermal synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 368 (2004) 349-352.
- [70] M. Rajamathi, R. Seshadri, Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 337-345.
- [71] R.A. Laudise, Future needs and opportunities in crystal growth- crystal growth toward the year 2000, *Journal of Crystal Growth*, 24-25 (1974) 32-42.
- [72] Y. Liu, B. Huang, X. Hu, Z. Xie, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen doped Mo₂C@C composites as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 3702-3710.
- [73] S. Han, L. Ma, M. Gan, J. Shen, D. Wei, W. Zhan, J. Ding, C. Zhou, X. Zhong, In-depth studies on the reinforced auxiliary catalysis of Mo₂C in Pt-based electrocatalyst induced by metallic Fe doping for methanol electrooxidation, *Applied Surface Science*, 505 (2020) 144652.
- [74] J. Guo, J. Wang, C. Xuan, Z. Wu, W. Lei, J. Zhu, W. Xiao, D. Wang, Molybdenum carbides embedded on carbon nanotubes for efficient hydrogen evolution reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801 (2017) 7-13.

- [75] Y. Liu, B. Huang, Z. Xie, Hydrothermal synthesis of core-shell MoO₂/α-Mo₂C heterojunction as high performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Applied Surface Science*, 427 (2018) 693-701.
- [76] J.L. Pinilla, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, Ni-Co bimetallic catalysts for the simultaneous production of carbon nanofibres and syngas through biogas decomposition, *Appl. Catal., B*, 200 (2017) 255-264.
- [77] H.V. Nguyen, S.T. Luu, E.G. Rakov, Solubility of Functionalized Carbon Nanofibers in Different Aqueous Media, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 20 (2012) 429-433.
- [78] N.T. Hung, N.M. Tuong, E.G. Rakov, Acid functionalization of carbon nanofibers, *Inorganic Materials*, 46 (2010) 1077-1083.
- [79] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR, *Carbon*, 45 (2007) 785-796.
- [80] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37 (1999) 1379-1389.
- [81] R. Ma, W. Hao, X. Ma, Y. Tian, Y. Li, Catalytic Ethanolysis of Kraft Lignin into High-Value Small-Molecular Chemicals over a Nanostructured α-Molybdenum Carbide Catalyst, *Angewandte Chemie*, 126 (2014) 7438-7443.
- [82] R. Srinivasan, B. Chavillon, C. Doussier-Brochard, L. Cario, M. Paris, E. Gautron, P. Deniard, F. Odobel, S. Jobic, Tuning the size and color of the p-type wide band gap delafossite semiconductor CuGaO₂ with ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 5647-5653.

- [83] H. Ghafarian-Zahmatkesh, M. Javanbakht, M. Ghaemi, Ethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis and characterization of bow-tie-like lithium iron phosphate nanocrystals for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 284 (2015) 339-348.
- [84] S. Ashoka, G. Nagaraju, C.N. Tharamani, G.T. Chandrappa, Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of flower like ZnO architectures, *Materials Letters*, 63 (2009) 873-876.
- [85] J. Remón, E. Ochoa, C. Foguet, J.L. Pinilla, I. Suelves, Towards a sustainable bio-fuels production from lignocellulosic bio-oils: Influence of operating conditions on the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst, *Fuel Processing Technology*, 191 (2019) 111-120.
- [86] A.L. Jongorius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol, *ChemCatChem*, 5 (2013) 2964-2972.
- [87] S. Liu, H. Wang, K.J. Smith, C.S. Kim, Hydrodeoxygenation of 2-Methoxyphenol over Ru, Pd, and Mo₂C Catalysts Supported on Carbon, *Energy & Fuels*, 31 (2017) 6378-6388.
- [88] M.V. Bykova, D.Y. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Y. Lebedev, V.A. Yakovlev, Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114 (2012) 296-307.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

**Hydrothermal synthesis of carbon nanofiber supported Mo₂C
catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation**

E. Ochoa, D. Torres, J.L. Pinilla², I. Suelves

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza, Spain

² Corresponding author: José Luis Pinilla (jlpinilla@icb.csic.es)

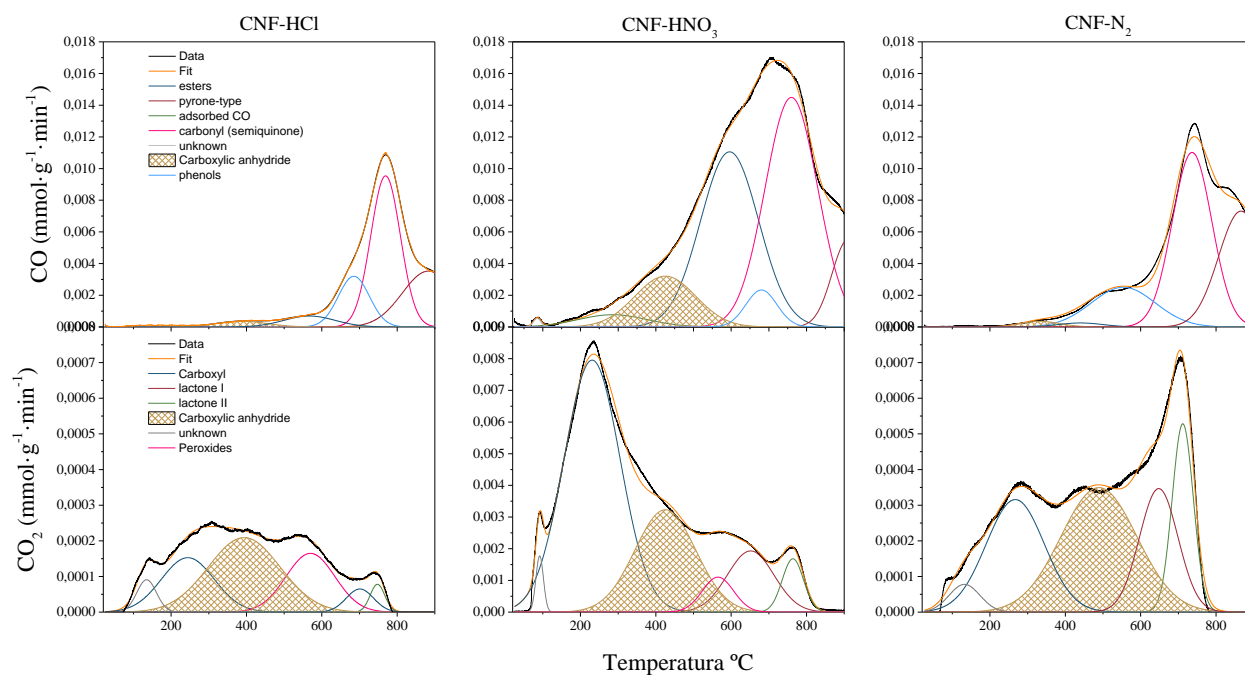


Figure S1. Curve fitting of the TPD performed to CNF-HCl, CNF-HNO₃ and CNF-N₂

Table S1. Results of CNF characterization

	N ₂ physisorption		ICP-OES (wt. %)		
	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	Al	Co	Ni
CNF	86	0.43	1.4	1.4	1.4
CNF-HCl	92	0.47	1.3	0.8	1.1
CNF-HNO ₃	99	0.63	0.7	0.5	0.5
CNF-N ₂	110	0.50	0.5	0.3	0.4

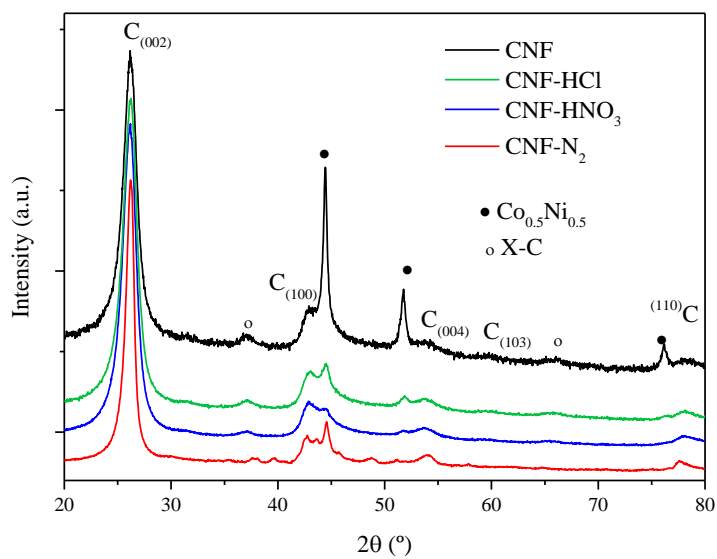


Figure S2. XRD patterns of CNF before and after the HCl, HNO₃ and N₂ pre-treatments.

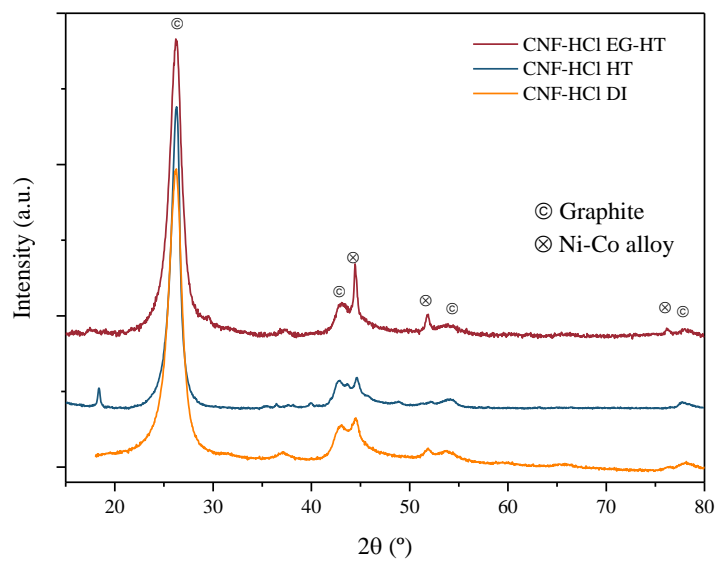


Figure S3. XRD patterns of the: CNF-HCl impregnated by DI, HT and EG-HT

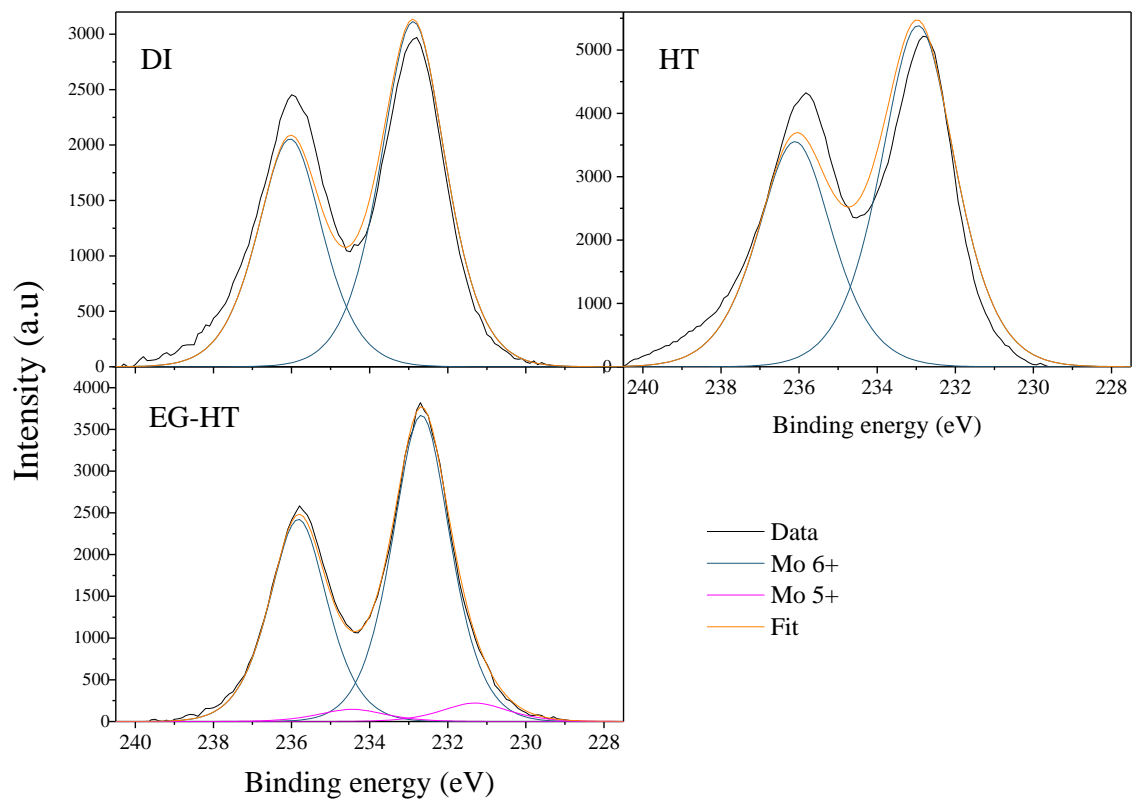


Figure S4. XPS patterns of the: CNF-HCl impregnated by DI, HT and EG-HT.

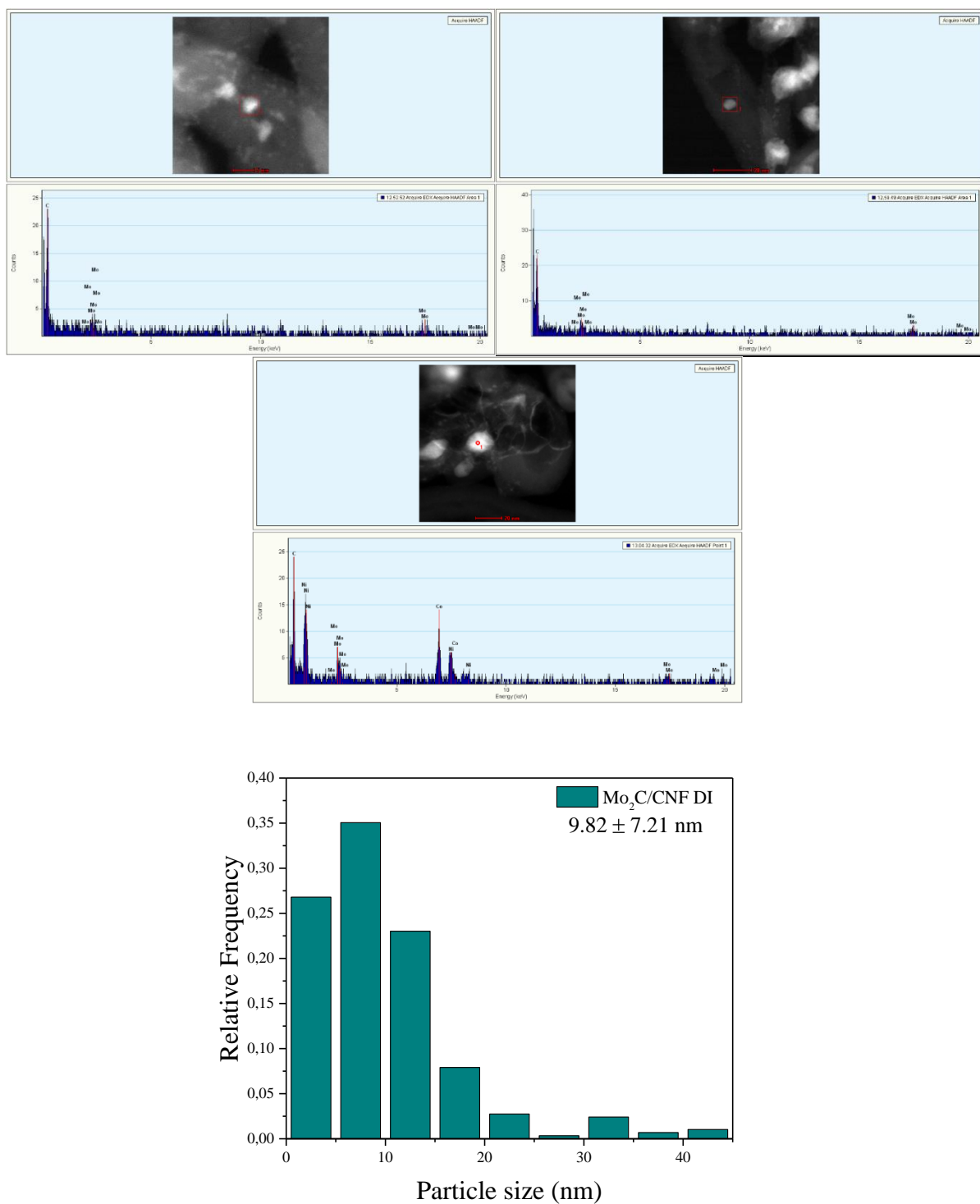


Figure S5. Determination of chemical nature of particles by means of EDX and particle size distribution by STEM images of Mo₂C/CNF DI.

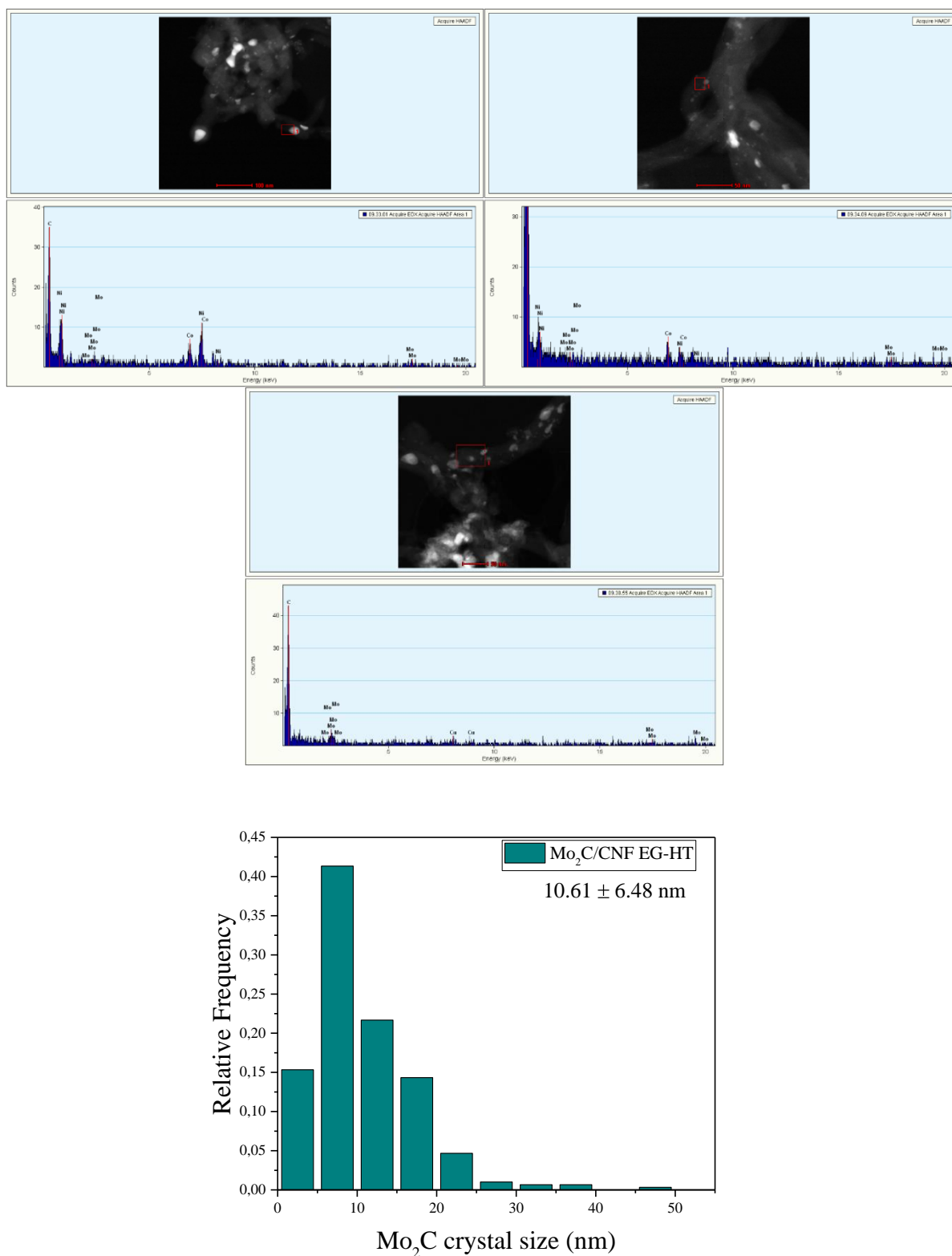


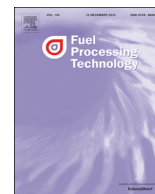
Figure S6. Determination of chemical nature of particles by means of EDX and particle size distribution by STEM images of Mo₂C/CNF EG-HT.

Table S2. Product yield (g of product per g of guaiacol) for catalysts prepared by different methods in the HDO of guaiacol at 300°C, 20 H₂ bar (measured at RT) and 2h.

	CNF-HCl	Mo₂C/CNF-HCl DI	Mo₂C/CNF-HCl HT	Mo₂C/CNF-HCl EG-HT
Cyclohexane + Benzene	0.0000	0.1202	0.4270	0.1659
Toluene	0.0010	0.0000	0.0011	0.0012
Cyclohexanol	0.0010	0.0863	0.0699	0.1316
Anisole	0.0000	0.0221	0.0261	0.0180
Phenol	0.0015	0.1120	0.0444	0.1051
Cresol	0.0000	0.0184	0.0133	0.0075
Xylenol	0.0109	0.0000	0.0000	0.0080
Catechol	0.0090	0.0604	0.0423	0.0406
Others	0.0916	0.3194	0.3459	0.3115

ARTÍCULO V





Research article

Towards a sustainable bio-fuels production from lignocellulosic bio-oils: Influence of operating conditions on the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst



Javier Remón, Elba Ochoa, Carlos Foguet, José Luis Pinilla*, Isabel Suelves

Instituto de Carboquímica, CSIC, C/Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Guaiacol

Bio-oil

Bio-fuels

Hydrodeoxygenation

Mo₂C/CNF catalysts

ABSTRACT

This work firstly provides a thorough insight into the effects of the operating conditions (catalyst loading, initial H₂ pressure, temperature, reaction time, H₂/guaiacol ratio and liquid reaction volume) on the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst. Under the operating condition tested, gas and solid formation was negligible and guaiacol was primarily converted to different liquid products, including non-deoxygenated (0-oxy), mono-deoxygenated (1-oxy) and fully deoxygenated (2-oxy) compounds, together with high molecular weight soluble oligomers. An increase in the catalyst loading increased the guaiacol conversion and HDO efficiency, augmenting the proportions of HDO products. Among these species, the progressive transformation of 1-oxy compounds into 2-oxy species was kinetically and thermodynamically controlled by the catalyst loading and the amount of H₂ dissolved in the liquid medium, respectively. Augmenting the H₂ pressure increased the H₂ availability in the liquid, which led to increases over time in the guaiacol conversion and HDO efficiency, thus promoting the production of HDO products and facilitating the transformation of guaiacol into fully de-oxygenated products. This increase depended on the reaction volume, with more pronounced variations occurring for a small than for a large volume due to the greater variations occurring in the H₂/guaiacol ratio for the former than the latter. The temperature exerted a kinetic promoting effect together with a thermodynamic inhibitory influence, as some of the reactions involved were not thermodynamically favoured at high temperature. Therefore, the detailed analysis included in this work brings novel information on guaiacol HDO, which can help to establish the basis for catalysts development and reactors design to achieve a sustainable bio-fuels production from lignocellulosic bio-oils.

1. Introduction

As a result of the world new policies to decrease the current over dependency of crude oil and mitigate environmental pollution, a lot of effort has been devoted to seeking new processes, renewable materials and sustainable strategies to produce fuels and chemicals [1]. As part of this, the use of lignocellulosic biomass to produce these commodities is gaining increasing attention [2]; hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis being regarded as two promising processes to this end, as they allow the transformation of biomass into a liquid-energy carrier called bio-oil [3–6].

Bio-oil is a dark brown liquid with a higher energy density than the original biomass [7], it is easy to transport and store, has a relatively high calorific value (HHV around 17 MJ/kg) [8–10] and offers several environmental advantages over fossil fuels [11–13]. However, the high

oxygen content and elevated viscosity, acidity and corrosiveness of bio-oil hinder its use as a liquid biofuel [14] and some upgrading treatments such as hydrodeoxygenation, hydrocracking, hydrotreating [10] and/or the use of supercritical water [8,11–13,15] are necessary. Among these, hydrodeoxygenation (HDO) is considered an up-and-coming methodology to improve the physicochemical properties of bio-oils [16]. This process consists of the total or partial removal of the bio-oil oxygen content under a hydrogen atmosphere at moderate temperature (250–450 °C) and elevated pressure (40–100 bar) in the presence of a hydrogenation catalyst [17].

The catalysts generally used for HDO include conventional metal-sulphide hydrotreating catalysts (NiMoS and CoMoS) [18] as well as noble (Rh, Pt, Pd and Ru) and transition (Ni, Cu and W) metal supported catalysts [19]. However, these catalysts have some disadvantages when used for HDO reactions. In particular, metal-sulphides

* Corresponding author.

E-mail address: jpinilla@icb.csic.es (J.L. Pinilla).

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.008>

Received 14 February 2019; Received in revised form 29 March 2019; Accepted 3 April 2019

Available online 09 April 2019

0378-3820/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

suffer from deactivation as the sulphur content of the catalyst can be replaced by oxygen during the HDO reaction, noble metal catalysts require high hydrogen pressures and may deactivate in the presence of water at high temperatures, while transition metals deactivate by coking and may also leach to the solution. The supports for these catalysts include metal oxides (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 and TiO_2), zeolites (HZSM-5) and carbon-based materials. Al_2O_3 is the most widely used support, although it can be transformed into bohemite at common HDO conditions and its high acidity promotes the development of side reactions leading to catalyst deactivation [20–22]. Alternative oxide supports (SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 and TiO_2) might be also a plausible option, even though they are more expensive and have low surface area, while Zeolites are quite acidic and can only be used at relatively low temperatures [20–22].

Aiming to overcome these drawbacks, the development of novel, active and resistant catalysts is gaining increasing attention. On this subject, metal-carbides are regarded as suitable catalytic materials for liquid phase reactions [23–25]. These carbides have a better stability than sulphides together with similar catalytic properties than noble metals [25,26]. Among the different metal carbides, Mo_2C has recently appeared as a promising material to be used as the catalyst for HDO reactions. Although Mo_2C might be less active than noble metals under some reaction conditions, it is indeed more efficient in terms of O-removal with a minimal hydrogen consumption [23], thus intensely increasing the hydrogen efficiency of the HDO process. The supports commonly used for metal carbides include metal oxides (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) [18,27,28], zeolites (HZSM-5) [18,23,29], active carbon [25,30–33] and bio-char [34]. However, these supports also have the shortcomings described above, and novel supports need to be tested and developed for the synthesis of active, selective and resistant Mo_2C supported catalysts.

On this matter, carbonaceous materials are considered appropriate catalytic supports for the synthesis and development of catalysts based on Mo_2C . In the midst of the different carbon materials, carbon nanofibres (CNF) are regarded as excellent catalyst supports for liquid phase reactions due to their high chemical stability in non-oxidising environments, their tuneable chemical nature and their outstanding textural properties [33,35]. In addition, since one of the most common methodologies to synthesise Mo_2C is the temperature programmed reaction, in which a molybdenum precursor is heated up in the presence of a carburising gas [36], CNF themselves can be used as the carbon source during the carburisation process by simply employing H_2 as the carburising agent. This strategy dispense with the need of using hydrocarbons in the carburisation process, thus preventing the counterproductive formation of coke on the Mo_2C surface [37]. Despite these outstanding properties, to the best of the authors' knowledge, the work conducted addressing the use of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of lignocellulosic bio-oil is very scarce and all the publications reported to date have used guaiacol (2-methoxyphenol) as a bio-oil model compound. Guaiacol, found in large quantities in bio-oils produced from lignocellulosic biomass [23,38,39], is a good representative of the phenolic compounds derived from the thermal decomposition of lignin [40]. Moreover, this chemical owns the most typical functionalities found in lignin derived phenolic monomers, which allows establishing a reliable comparison between the removal of oxygen from the hydroxylic (-OH) and methoxy (-OCH₃) groups and the hydrogenation of the phenyl group [39,41–45]. In addition, it must be borne in mind that it is thermodynamically more difficult to remove oxygen from the phenolic-derived bio-oil compounds than from those obtained from the biomass carbohydrate content (cellulose and hemicellulose) [42]. Therefore, the efficiency of the catalysts will be determined by their capacity to upgrade lignin derived bio-oil constituents, thus making guaiacol a suitable chemical to test not only the behaviour of different HDO catalysts, but also the effects of the operating conditions on the process. Likewise, from a global perspective, it is also more attractive to produce alternative bio-fuels from the lignin

fraction than from the carbohydrate (cellulose and hemicellulose) biomass fraction due to the lower O/C ratio of the former than the latter [39,42].

The publications addressing the use of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalysts for the HDO of guaiacol have largely focused on catalyst development (catalyst synthesis and properties, testing the catalysts at only some HDO common conditions), rather than on the evaluation of the influence of all the operating conditions during the HDO process. Ochoa et al. [44] evaluated the effect of the carburisation temperature (550–750 °C) and heating rate (1–10 °C/min) on the properties and performance of a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalyst during the HDO of guaiacol in a batch reactor operated at 300 °C, 20 bar initial H_2 pressure for 2 h. They found that high carburisation temperatures and low heating rates improved the catalytic activity of the catalyst under the HDO conditions tested. Moreira et al. [46] used a Mo_2C catalyst supported on commercial CNF for the HDO of guaiacol, evaluating the effect of the temperature (300 and 350 °C), initial H_2 pressure (20 and 30 bar) and reaction time (2 and 4 h). Increasing the temperature and/or reaction time increased the guaiacol conversion, but also augmented the proportion of high molecular weight compounds in the reaction mixture, while augmenting the H_2 pressure led to increases in the guaiacol conversion and phenol selectivity. Jongerius et al. [47] evaluated the performance of a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalyst during the HDO of guaiacol at different temperatures (300–350 °C) and reaction times (0–6 h) using a H_2 pressure of 55 bar. They reported that long reaction times and high temperatures increased the guaiacol conversion and the production of benzene and toluene. Liu et al. [23] analysed the effects of the temperature (330–375 °C) and reaction time (0–300 min) in a 300 mL batch reactor using an initial H_2 pressure of 34 bar, achieving a complete guaiacol conversion in 250 min at 300 °C. Increasing the temperature and reaction time increased the guaiacol conversion. As a result, a complete conversion was achieved in 120 min at 375 °C. In addition, they reported that the HDO of guaiacol over $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalysts occurred by the direct demethoxylation of guaiacol yielding phenol, followed by Ar-OH bond cleavage to produce benzene at high temperatures, as Mo_2C is very efficient in terms of O-removal with minimal H_2 consumption [48].

These publications provide useful information about the synthesis, characterisation and performance of several $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalysts. Nonetheless, since different reactors, operating conditions and catalyst types were used, the comparison between the different data available in the literature is unreliable. Therefore, new insights must be gained into the effects of the operating conditions during the HDO of guaiacol over $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalysts. Given this scenario, this work firstly evaluates the effects of the temperature (270–330 °C), reaction time (0–180 min), catalyst loading (0–0.15 g cat/g guaiacol), initial H_2 pressure (20–60 bar), $\text{H}_2/\text{guaiacol}$ ratio (1.5–13.6 mol/mol) and liquid reaction volume (120–200 mL) on the HDO of guaiacol using a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalyst. This includes the analyses of the effects of these operating conditions on the reaction pathway, guaiacol conversion, HDO efficiency and chemical composition of the liquid fraction produced during the experiments. Therefore, the rigorous parametric study conducted, together with the limited amount of experimental data available in the literature carefully evaluating the effects of the operating conditions over $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ catalysts, demonstrate that this work represents a novel and challenging investigation in this field.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation and characterisation

A Mo_2C supported on CNF catalyst was used for the experiments. The catalyst preparation comprises two consecutive steps: the synthesis of the support; i.e. the carbon nanofibres (CNF), and the subsequent incorporation of Mo_2C on the fibres. The CNF were produced by means of a synthetic biogas (CH_4/CO_2 ; 50:50 vol/vol) decomposition over a Ni:Co:Al (33.5:33.5:33; wt%) catalyst using a rotary bed reactor at

650 °C. Then, the CNF were functionalised in a two-step process: sonicated in HCl at 60 °C (aimed to remove the possible metal content derived from the catalyst used in the decomposition reaction) followed by HNO₃ treatment at boiling point in order to create oxygen groups on their surface, as these groups facilitate the dispersion of the active phase when the catalyst precursor is deposited onto the fibres. More details about the CNF synthesis and characterisation can be found elsewhere [44]. The Mo₂C was incorporated on the CNF by incipient wetness impregnation using a (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O aqueous solution. The solution was prepared to obtain a catalyst with a MoO₃ content of 15 wt%. After the impregnation, a carbothermal hydrogen reduction (CHR) was conducted, using a temperature program optimised in a previous work [44]. Briefly, the CHR was carried out in a fixed-bed tubular quartz reactor (75 cm in length and 15 mm of internal diameter) using 100 mL STP/min of H₂ at 750 °C and atmospheric pressure. This temperature was reached in two steps: a first increase up to 350 °C at a rate of 10 °C/min, followed by a second increase up to 750 °C at a rate of 1 °C/min up and a third 1 h isothermal period. Finally, the reactor was cooled down under a N₂ atmosphere and the active catalyst was passivated with an O₂/N₂ (1/99 vol%) mixture using a flow rate of 24 mL STP/min at 25 °C for 2 h.

The characterisation of the catalyst revealed that the prepared Mo₂C/CNF catalyst has a Mo content of 12.9 wt% (measured by ICP, Inductive Couple Plasma, analysis) supported on a CNF resembling a fishbone-type structure (observed by Transmission Electron Microscopy, TEM). The crystallinity of the catalyst determined by XRD (X-Ray Diffraction) and the crystal size of the Mo phases were calculated by using the diffractometry suite TOPAS. In these analyses three phases were observed: graphitic carbon from CNF, Mo₂C peaks related to the hexagonal close packing structure (β-Mo₂C) of 10.9 nm and small crystals of < 2 nm of MoO₂ as a consequence of CHR process. The XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) spectra revealed the coexistence of Mo²⁺, related to Mo₂C, and Mo^{δ+} (2+ < δ < 4+), commonly named molybdenum oxycarbides (Mo-C-O), corresponding to an intermediate state between Mo₂O and β-Mo₂C. The catalyst showed a BET (Brunauer–Emmett–Teller) surface area of 64.2 m²/g and a total pore volume of 0.398 cm³/g. The porous were largely mesoporous (40–70 nm) with a small volume of micropores (1–1.5 nm) according to the DFT (Discrete Fourier Transform) analysis. More information about the characterisation of the catalyst can be found elsewhere [44].

2.2. Experimental reaction system

A 300 mL autoclave batch reactor (Parker Autoclave Engineers) connected to a liquid sampler was used for the HDO experiments. The reactor is heated up by an external heating jacket and the reaction temperature is monitored and controlled by means of a thermocouple connected to a PID control. A stirrer bar, controlled by a magnetic rotor (Magnetdrive), was used to homogenise the reaction mixture, while a coil tube and a baffle helped to create a turbulent regime in order to facilitate the diffusion of H₂ in the liquid. To analyse the evolution over time of the HDO reaction, several aliquots were withdrawn by means of a liquid sampler, containing a solid filter on its tip to prevent solid loss, connected to the reactor.

2.3. Experimental procedure, operating conditions and data analysis

The experiments to assess the effect of the operating conditions on the process were conducted with a 3 vol% guaiacol/n-decane solution (both chemicals, guaiacol used as the reactant and n-decane as the solvent, with a purity > 99%). The guaiacol concentration and the solvent were chosen having regard to previous works addressing the HDO of guaiacol [20,22,44,46,47]. For the experiments, the reactor was loaded with 120 or 200 mL of the 3 vol% guaiacol/n-decane solution and different amounts of catalyst depending on the process conditions. Then, it was closed and two leak tests, one with N₂ and other

with H₂, were conducted using a similar pressure to that achieved at reaction conditions. Afterwards, the reactor was purged with 300 mL STP/min of H₂ for 15 min in order to remove all the air and N₂ from the vessel, creating a H₂ atmosphere. Then, the reactor was pressurised with more H₂ and heated up to the reaction temperature. In these steps, a stirring rate of 300 rpm was used in order to minimise the turbulence to prevent any significant reaction. Once the reaction temperature was achieved, the rotation speed was increased up to 1000 rpm.

The progress of the reaction was analysed with time by withdrawing different aliquots during the reaction process, purging the sampling line before collecting each aliquot. Once the reaction time was complete, the stirring speed was diminished down to 300 rpm and the reactor let cool to room temperature. Then, the pressure was released, the gas phase analysed and the reaction vessel opened to recover the catalyst and the liquid reaction mixture. After the HDO experiments, three fractions were obtained. A liquid fraction, comprising the unreacted guaiacol and the reaction liquid products dissolved in decane as the solvent; the spent gas phase and a solid fraction consisting of the spent catalyst. The gas phase was analysed using a micro gas chromatograph (micro GC Varian CP4900) equipped with two packed columns, molecular sieve and porapack, coupled to a TCD detector. The liquid product recovered after the experiment was separated from the spent solid by filtration using a filtration funnel. All the liquid samples, including the liquid product recovered from the reactor at the end of the experiment and all the aliquots collected over the course of the reaction were filtered using a 20 μm filter syringe prior to their analysis. In the sampling step, < 0.05% of the catalyst loaded in the reactor was recovered in the filter; thus indicating a negligible catalyst loss during the sampling process. The solid fraction, consisting of the spent catalyst, was rinsed with ethanol and dried overnight at 60 °C in an oven. Then the liquid and solid fractions were stored for further analyses. The mass balance conducted at the end of the experiment confirmed that 99% of the catalyst initially loaded in the reactor was recovered. All the liquid samples collected, i.e. the aliquots obtained during the course of the reaction together with the liquid recovered after the experiment, were analysed in a Gas Chromatographer (CLASUS 5080 Perkim Elmer) coupled with a FID detector. The identification and quantification of the unreacted guaiacol and liquid products were performed as described elsewhere [44,46].

The parametric analysis comprises the effects of the temperature (270–330 °C), reaction time (0–180 min), catalyst loading (0–0.15 g cat/g guaiacol), initial H₂ pressure (20–60 bar), H₂/guaiacol ratio (1.5–13.3 mol/mol) and liquid reaction volume (120–200 mL) on the process. The effects of the temperature, initial H₂ pressure and reaction time were evaluated using a total liquid volume of 200 mL. The influences of the H₂/guaiacol ratio and total liquid volume were evaluated using two liquid volumes: 120 and 200 mL, which varied the free volume between 180 and 100 mL (considering the total volume of the reactor, 300 mL), respectively. This variation in the free volume allows the analyses of the effects on the process of the H₂/guaiacol ratio using the same initial H₂ pressure. Likewise, the same H₂/guaiacol ratio can be achieved using different liquid volumes and initial H₂ pressures. These effects were evaluated on the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product composition (solvent and un-reacted guaiacol free), which were calculated according to Eqs. (1)–(3), respectively.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{initial guaiacol (g)} - \text{final guaiacol (g)}}{\text{initial guaiacol (g)}} \quad (1)$$

$$\text{Product composition (wt. \%)} = \frac{\text{amount of product (solvent and guaiacol free) (g)}}{\text{total reaction products (solvent and guaiacol free) (g)}} \quad (2)$$

HDO efficiency (%)

$$= \frac{\text{oxygen in the feed (g)} - \text{oxygen in the quantified products (guaiacol free) (g)}}{\text{oxygen in the feed (g)}} \quad (3)$$

3. Results and discussion

3.1. Possible reaction pathway during the HDO of guaiacol

Three different fractions were recovered after the HDO experiments: gas, solid and liquid. The gas phase is largely made up of the H₂ initially loaded in the reactor, while the solid fraction recovered after the experiment consists of the spent Mo₂C/CNF catalyst. The liquid phase comprises unreacted guaiacol together with different reaction products dissolved in decane. Attending to the number of oxygen atoms removed from the original guaiacol structure, these species can be classified into three categories [23]: 2 oxygen atoms removed (2-oxy), 1 oxygen atom removed (1-oxy) and non-oxygen removed (0-oxy). 2-oxy compounds include toluene, benzene and cyclohexane; 1-oxy compounds comprise phenol, anisole, o-cresol, 2,3-xyleneol and 3-methyl-cyclohexanol; while 0-oxy compounds contain catechol. In addition, the mass balance conducted revealed the formation via condensation reactions of soluble, high molecular weight species, namely high molecular weight oligomers, which could not be detected by Gas Chromatography [23,44,47].

Fig. 1 shows a possible reaction pathway for the HDO of guaiacol over the Mo₂C/CNF catalyst based on the liquid reaction products distribution obtained in the experiments. The HDO of guaiacol largely

comprises demethylation, demethoxylation, deoxygenation, transalkylation, methylation and dehydrogenation reactions [23,42,44–46,49,50]. At early reaction stages, guaiacol can decompose into 0-oxy compounds (catechol), via a demethylation reaction and 1-oxy compounds through demethoxylation and deoxygenation reactions. Guaiacol demethoxylation leads to the production of phenol, while its deoxygenation yields anisole and o-cresol [23,43–46], this latter via a first deoxygenation reaction followed by subsequent rearrangements [46]. Subsequently, catechol and anisole can be deoxygenated and demethylated, respectively, to produce phenol [43–46]. In addition, o-cresol can also be produced from anisole via a transalkylation reaction, while toluene can also be obtained from anisole and o-cresol via deoxygenation and dehydration reactions, respectively [41,44–46]. O-cresol can undergo a subsequent methylation reaction to produce 2,3-xyleneol or a hydrogenation reaction to give 3-methyl-cyclohexanol. Afterwards, benzene, which can be latterly hydrogenated to cyclohexane, can be produced from the deoxygenation of phenol and/or demethylation of toluene. In addition, cyclohexane can also be produced from 3-methyl-cyclohexanol through a hydration/demethylation reaction [41,44–46].

In addition, condensation, polymerisation and oligomerisation reactions occur during the HDO of guaiacol, especially in the absence of a catalyst [23,44,46,47]; these reactions leading to the formation of high molecular weight species, namely oligomers. These molecules can also undergo cracking, depolymerisation and fragmentation reactions leading to the formation of low molecular weight species and contributing to the formation of 0-oxy, 1-oxy and 2-oxy compounds.

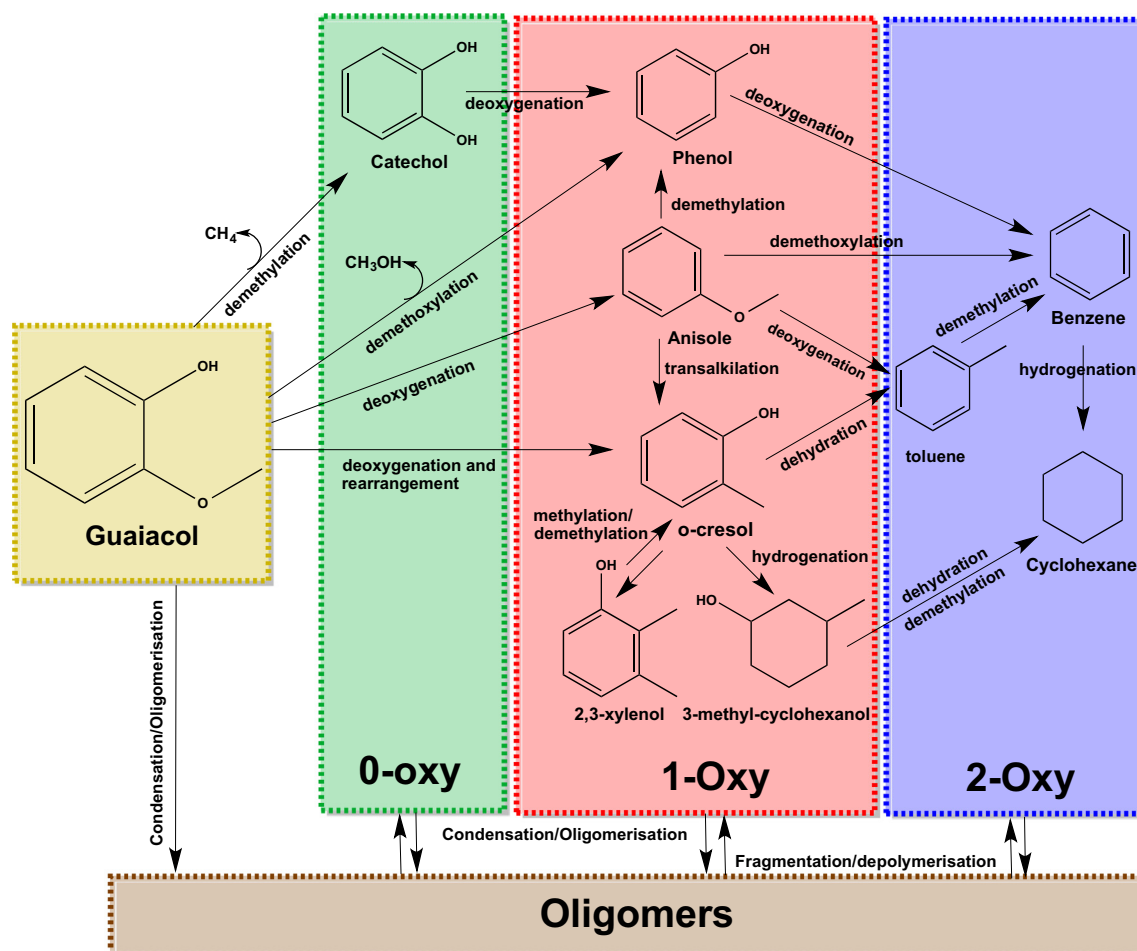


Fig. 1. Possible reaction pathway during the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst.

3.2. Effects of the operating conditions during the HDO of guaiacol

Regardless of the operating conditions, gas and solid formation was negligible; the gas phase largely consisting of the H₂ initially loaded in the reactor (97–99 vol%), with small amounts of CO₂ (0–1 vol%) and CH₄ (0.5–2 vol%) and the solid fraction comprising the spent Mo₂C/CNF catalyst. This indicates a negligible formation of gases and solid species such as humins, char and/or coke at the operating conditions used in this work. The liquid phase consists of unreacted guaiacol together with different reaction products dissolved in decane, whose precise chemical composition strongly depends on the HDO conditions. Given these results, the effects of the operating conditions during the HDO of guaiacol have been assessed analysing the guaiacol conversion (%), liquid product composition (solvent and un-reacted guaiacol free, wt%) and HDO efficiency (un-reacted guaiacol and oligomers free) (%). In particular, the effects of the catalyst loading, initial H₂ pressure, reaction temperature, initial H₂/guaiacol ratio and liquid reaction volume are discussed next. The detailed liquid compositions obtained in the experiments are provided in the Supplementary information.

3.2.1. Catalyst loading

Fig. 2 shows the effects of the catalyst loading on the HDO of guaiacol at 300 °C, using an initial H₂ pressure of 20 bar (60 bar at reaction conditions) and a liquid reaction mixture of 200 mL. Two non-catalytic experiments were conducted: a pure non-catalytic experiment (blank test) without any catalyst and semi-blank test, using 0.15 g of

carbon nanofibres (CNF) to test the possible catalytic activity of the support. Fig. 2a and b plots the evolution over time of the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product composition in the absence of a catalyst (0 g catalyst/ g guaiacol) and using the prepared CNF (prior to Mo₂C incorporation) as the catalyst, respectively. In addition, Fig. 2c–e shows these effects for catalyst/guaiacol ratios of 0.06, 0.09 and 0.15 g catalyst/guaiacol. Tables S1a–e list the detailed liquid product composition.

In the absence of a catalyst, the guaiacol conversion and HDO efficiency are very low regardless of the reaction time (0–180 min). The liquid phase is largely made up of 1-oxy products and high molecular weight soluble oligomers. The large proportion of this latter species in the liquid product is accounted for by the great spread of condensation, polymerisation and oligomerisation reactions occurring during the HDO of guaiacol in the absence of a catalyst [23,44,46,47]. Increasing the reaction time leads to a small increase in the guaiacol conversion and HDO efficiency together with a substantial increase in the relative amount of high molecular weight species in the liquid product, due to the progressive extension of condensation and oligomerisation reactions with the course of the reaction [46,47,51].

Using the CNF as the catalyst for the HDO of guaiacol leads to an increase in the guaiacol conversion and HDO efficiency in comparison to the results obtained without a catalyst, which indicates that the fibres on their own (without Mo₂C) possess some catalytic activity. These differences are notably marked at early reaction stages, as the positive catalytic effect of the fibres allows achieving the same degree of

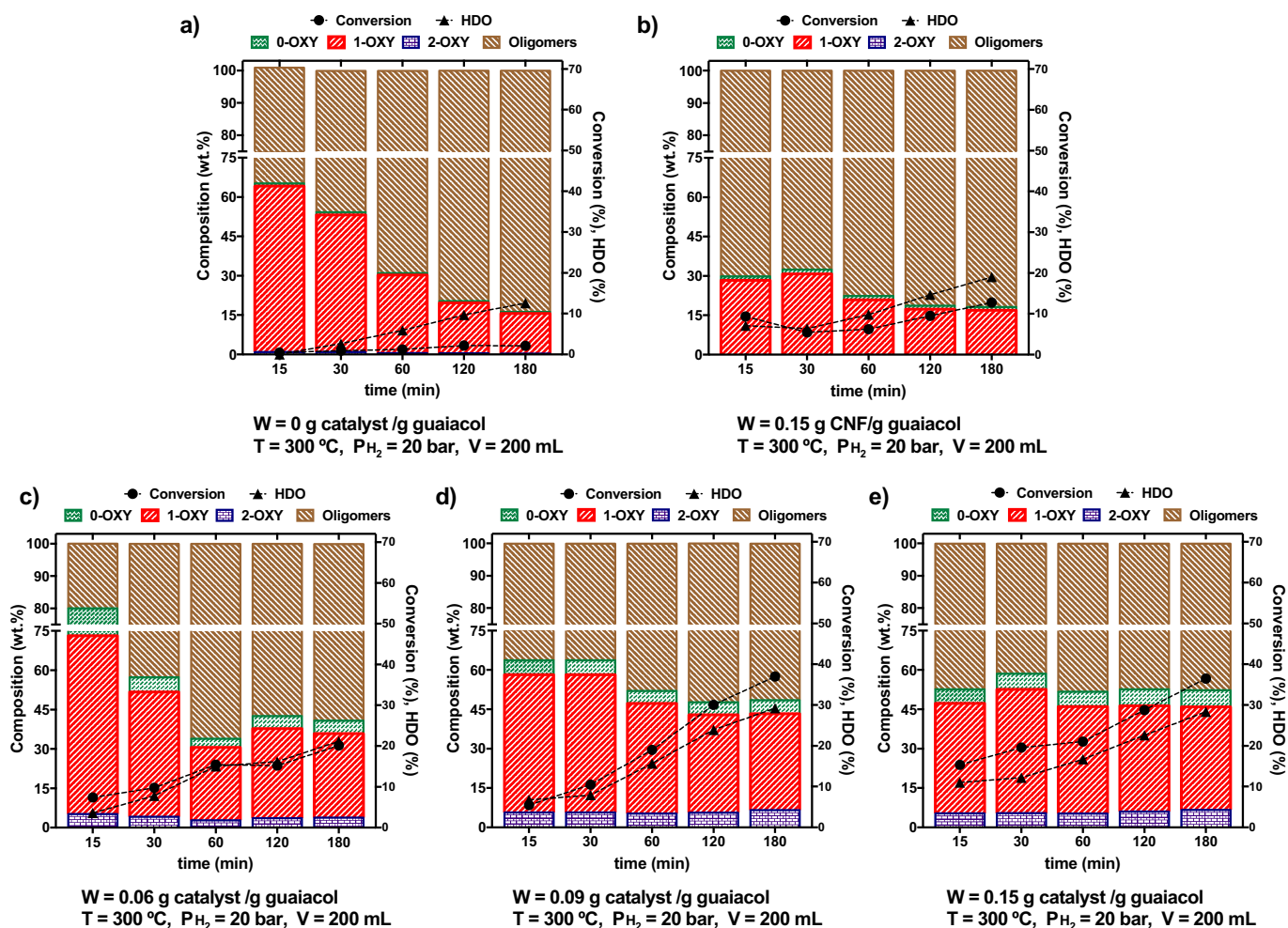


Fig. 2. Evolution over time of the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product distribution (un-reacted guaiacol and solvent free) using different catalyst loadings.

conversion obtained in the absence of a catalyst using a much shorter reaction time. The liquid product largely comprises high molecular weight oligomers together with small amounts of 0-oxy and 1-oxy compounds. In addition, the reaction time exerts a significant influence. While an initial increase in the reaction time between 0 and 60 min does not substantially increase the guaiacol conversion, HDO efficiency or liquid product distribution, a further increase up to 180 min not only does lead to increases in the guaiacol conversion and HDO efficiency, but also it modifies the composition of the liquid product. In particular, the proportion of 1-oxy compounds decreases and the relative amount of high molecular weight species increases. This is believed to be the consequence of the greater extension of condensation and oligomerisation reactions of guaiacol occurring in the absence of a selective hydrodeoxygenation catalyst, which increases the guaiacol conversion but decreases the selectivity towards desired HDO products [44,46,47,51].

The catalyst loading has a significant influence on the HDO of guaiacol at the operating conditions tested in this work. Regardless of the reaction time, an initial increase in the amount of catalyst from 0 to 0.09 g catalyst/g guaiacol (Fig. 2a, c and d) significantly increases the guaiacol conversion and HDO efficiency due to the positive effect of the catalyst on demethylation, demethoxylation, deoxygenation, transalkylation, methylation and hydrogenation reactions [23,42,44–46]. In addition, this increase in the catalyst amount also modifies the composition of the liquid product. In particular, the proportion of oligomers decreases at expense of the increase in the relative amount of HDO products (2-oxy, 1-oxy and 0-oxy compounds) due to the positive catalytic effect of the catalyst on the process [23,45,46]. Increasing the guaiacol conversion decreases the proportion of oligomers in the liquid product, as some intermediate 1-oxy products, such as phenol and cresol, are more stable against self-condensation than guaiacol, thus decreasing the formation of these macromolecular species [47,51]. In addition, it might be also possible that the oligomers produced can be transformed into low molecular weight compounds via fragmentation, depolymerisation and cracking reactions. Among the HDO products, the relative amounts of 0-oxy and 2-oxy compounds increase, while the concentration of 1-oxy compounds remains relatively steady for the first 60 min of reaction and increases afterwards (60–180 min). At early reaction stages, the proportion of 1-oxy compounds is not greatly affected by the catalyst loading due to the compensation of two developments: the decrease in the relative amount of oligomers and the increase in the proportion of 2-oxy species produced from 1-oxy compounds. Conversely, when a longer reaction time is used (60–180 min), increasing the catalyst amount also leads to an increase in the guaiacol conversion; however, the amount of catalyst and/or H₂ in the reactor is not sufficient to transform 1-oxy compounds into 2-oxy compounds; and consequently, 1-oxy compounds accumulate.

A further increase in the catalyst amount from 0.09 to 0.15 g catalyst/g guaiacol results in two different outcomes depending on the reaction time. On the one hand, when a short reaction time (0–30 min) is used, increasing the catalyst loading leads to small increases in the guaiacol conversion and HDO efficiency. On the other, between 60 and 180 min, this same increase in the catalyst loading does not exert a significant influence on the guaiacol conversion or HDO efficiency. In addition, the overall composition of the liquid phase is not substantially modified with increasing the catalyst loading from 0.09 to 0.15 g catalyst/g guaiacol. Specifically, while at early reaction stages (between 0 and 30 min), moderate increases and decreases take place for the proportions of oligomers and 1-oxy compounds, respectively, non-significant variations are observed in the composition of the liquid product between 60 and 180 min. However, this increase in the catalyst loading does significantly modify the composition of 1-oxy compounds. In particular, the proportion of phenol decreases, while the relative amount of 2,3-xyleneol increases, thus suggesting the progressive transformation of the former in the latter due to the greater amount of catalyst in the reactor (Table S1e).

These developments are believed to be a consequence of a possible H₂ limitation; i.e. a limited amount of H₂ dissolved in the reaction medium (decane) under some conditions. Under the operating conditions tested (200 mL of a 3 vol% guaiacol solution, 300 °C, 60 bar of H₂ and a liquid reaction mixture of 200 mL), the maximum H₂/guaiacol ratio that could be achieved in the experiment (if all the H₂ initially loaded in the reactor was effectively dissolved in the decane solution) is 1.51 mol H₂/mol guaiacol. Taking into account the thermodynamic solubility of H₂ in decane at reaction conditions (0.63 mol H₂/kg decane [52]), the maximum thermodynamic H₂/guaiacol ratio that can be achieved is 2.61 mol H₂/mol guaiacol, which is higher than the experimental H₂/guaiacol ratio loaded in the reactor. Therefore, the activity of the catalyst might be limited by the H₂ availability in the reaction medium, this phenomenon also being controlled by the diffusion of H₂ from the gas to the liquid. Thus, this limited amount of H₂ in comparison to the amount of guaiacol in the liquid hinders the transformation of 1-oxy into 2-oxy compounds. However, despite this H₂ limitation, a greater amount of catalyst in the reactor might promote other reactions, such as transalkylation and methylation, which modifies the reaction pathway. This prevents phenol deoxygenation due to the limited amount of H₂ in the reaction medium, favouring its transformation into 2,3-xyleneol instead, via a first transalkylation to o-cresol followed by a methylation reaction. As a result, non-significant variations are observed for the total proportions of 1-oxy and 2-oxy compounds with increasing the catalyst loading, especially from 0.09 to 0.15 g catalyst/g guaiacol at long reaction times.

3.2.2. Initial H₂ pressure

Fig. 3 shows the effects of the initial H₂ pressure on the HDO of guaiacol at 300 °C using a catalyst loading of 0.15 g catalyst/g guaiacol and a liquid reaction volume of 200 mL. In particular, Fig. 3a, b and c plots the evolution over time of the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product composition using an initial H₂ pressure of 20, 30 and 60 bar (60, 80 and 120 bar at reaction conditions). Tables S2a–c list the detailed liquid product composition.

Fig. 3 shows the significant effect of the H₂ pressure on the HDO of guaiacol. An increase in the initial H₂ pressure from 20 to 60 bar increases the guaiacol conversion and HDO efficiency and modifies the liquid product distribution. In particular, this increase in the H₂ pressure leads to an increase in the proportion of HDO products together with a decrease in the relative amount of high molecular weight oligomers. This is believed to be the result of the greater spread of HDO reactions in comparison to condensation reactions due to the greater amount of H₂ dissolved in the reaction medium [23,45,46]. Increasing the H₂ pressure not only does upsurge the initial H₂/guaiacol ratio (1.51, 2.28 and 4.55 mol H₂/mol guaiacol at 20, 30 and 60 bar initial H₂ pressure, respectively) but also it increases the thermodynamic H₂/guaiacol ratio (2.61, 3.43 and 5.10 mol H₂/mol guaiacol at 60, 80 and 120 bar of H₂ at reaction conditions, respectively). This increase in the initial H₂ pressure upsurses both the initial and thermodynamic H₂/guaiacol ratios, decreasing the difference between them. This improves the solubility of H₂ in the reaction medium, which might allow reaching experimental H₂/guaiacol ratios much closer to the thermodynamic values. Therefore, augmenting the H₂ pressure increases the proportion of 2-oxy compounds, leading to reductions in the relative amounts of 0-oxy and 1-oxy compounds. This promotes the progressive conversion of 0-oxy compounds into 1-oxy compounds; this latter species being subsequently transformed into 2-oxy compounds [23,45–47]. These variations are notably more marked when the initial H₂ pressure increases from 30 to 60 bar due to the greater increase achieved in the H₂/guaiacol ratio as described above.

Regardless of the initial H₂ pressure, both the guaiacol conversion and HDO efficiency increase over time due to the positive effect of the reaction time on the process, leading to a progressive guaiacol decomposition into less oxygenated products, thus increasing the conversion and HDO efficiency over time. However, these increases depend

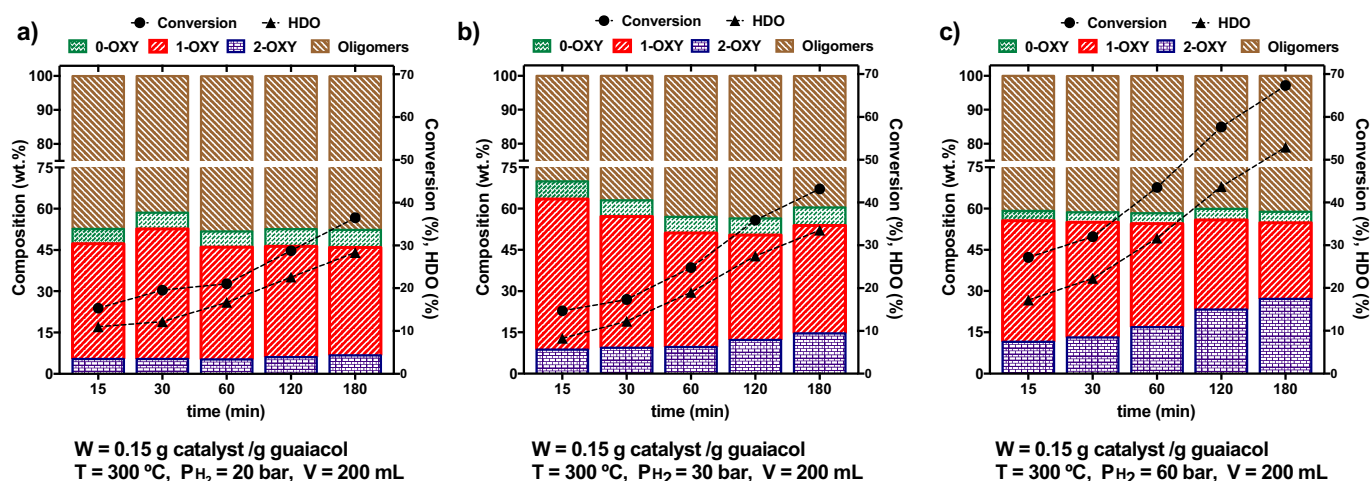


Fig. 3. Evolution over time of the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product distribution (un-reacted guaiacol and solvent free) using different initial H_2 pressures.

on the initial H_2 pressure; the higher the initial H_2 pressure, the sharper are the increases observed for the guaiacol conversion and HDO efficiency. In addition, the evolution over time for the liquid product distribution also depends on the initial H_2 pressure with different variations taking place. On the one hand, when a low initial H_2 pressure is used, the liquid composition remains relatively steady over the 3 h reaction. Only minor decreases and increases over time are observed for the relative amounts of 1-oxy and 2-oxy compounds, respectively; these variations leading to a soft increase in the HDO efficiency. On the other hand, increasing the initial H_2 pressure boosts the effect of the reaction time on the liquid product composition. In particular, sharper increases and decreases over time are observed with increasing the H_2 pressure for the proportions of 2-oxy and 1-oxy compounds, respectively. The different evolution of these variables over time might be accounted for by the variations in the experimental H_2 /guaiacol ratio of the solutions. For a low initial H_2 pressure, the experimental H_2 /guaiacol ratio is quite low and decreases over the course of the reaction due to the progressive H_2 consumption, thus impeding the progress of the reaction and hampering the conversion of 1-oxy compounds into 2-oxy species. Conversely, increasing the H_2 pressure augments both the initial maximum H_2 /guaiacol ratio and the thermodynamic H_2 /guaiacol ratio dissolved in decane at reaction conditions; thus the process is less affected by the experimental decrease in the H_2 /guaiacol ratio over the course of the reaction.

3.2.3. Reaction temperature

Fig. 4 shows the effects of the reaction temperature on the HDO of guaiacol using a catalyst loading of 0.15 g catalyst/g guaiacol, an initial H_2 pressure of 30 bar and a liquid reaction volume of 200 mL. In particular, Fig. 4a, b and c plots the evolution over time of the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product composition using a reaction temperature of 270, 300 and 330 $^\circ\text{C}$, respectively. Tables S3a–c list the detailed liquid product composition.

The temperature exerts a significant influence on the guaiacol conversion, HDO efficiency, liquid product distribution and the evolution of these variables over time. When a low temperature (270 $^\circ\text{C}$) is used, the guaiacol conversion and the HDO efficiency are very low, especially during the first 60 min of reaction. In addition, the liquid product largely comprises high molecular weight oligomers; the proportion of HDO products in the reaction mixture being lower than 30 wt % regardless of the reaction time. An increase in the reaction temperature from 270 to 300 $^\circ\text{C}$ substantially increases the guaiacol conversion and HDO efficiency. In addition, this increase in temperature leads to a significant decrease in the relative amount of oligomers together with an increase in the concentration of HDO products. This also

results in a greater amount of 0-oxy, 1-oxy and 2-oxy compounds in the liquid product. A subsequent increase from 300 to 330 $^\circ\text{C}$ leads to a sharp increase in the guaiacol conversion, augmenting the HDO efficiency very slightly. Although these variations take place without substantially modifying the proportions of oligomers in the liquid reaction product, some variations in the distribution of HDO products occur. In particular, augmenting the temperature from 300 to 330 $^\circ\text{C}$ leads to increases in the relative amounts of 0-oxy and 1-oxy species along with a decrease in the proportions of 2-oxy compounds; thus explaining the small increase observed in the HDO efficiency.

It is believed that thermodynamic and kinetic phenomena account for these variations. At low temperature (270 $^\circ\text{C}$) the catalysts might not be active enough and as a result, low conversions and HDO efficiencies are observed. In these cases, the liquid product is largely made up of high molecular weight oligomers resulted from the non-catalytic decomposition of guaiacol. An initial increase in the temperature from 270 to 300 $^\circ\text{C}$ increases the guaiacol conversion, HDO efficiency and the presence of HDO species in the liquid product mixture due to the positive kinetic effect of the temperature on the process, thus increasing the activity of the catalyst as well as the reaction rate of the HDO reactions [47]. A further increase in the temperature also leads to a significant increase in the guaiacol conversion due to the positive effect of the temperature on some reactions. However, the composition of the liquid product is controlled thermodynamically. In particular, deoxygenation and dehydration reactions are exothermic [53], and therefore, increasing the temperature prevents the development of these reactions, thus hampering the initial transformation of 0-oxy compounds into 1-oxy species as well as the subsequent conversion of these latter compounds into 2-oxy products. In addition, it must be borne in mind that H_2 adsorption on the catalyst surface is also an exothermic process and an increase in the reaction temperature changes the H_2 sorption equilibrium [54]. Thus, the decreases in H_2 adsorption and surface coverage with the increase in the temperature hinder hydrogenation reactions [54].

As a result of these developments, the proportions of 0-oxy and 1-oxy compounds in the liquid product increase as the expense of the reduction in the relative amount of 2-oxy compounds. These variations are clearly observed analysing the detailed liquid product compositions (Tables S3b and c), as increasing the temperature from 300 to 330 $^\circ\text{C}$ substantially increases the proportion of phenol and decreases the relative amount of 2,3-xyleneol. Furthermore, the initial H_2 /guaiacol ratio is 2.28 mol H_2 /mol guaiacol regardless of the reaction temperature, while the thermodynamic value depends on the temperature and pressure achieved in the experiment; i.e. 2.61, 3.43 and 3.51 mol H_2 /mol guaiacol for the experiments conducted at 270, 300 and 330 $^\circ\text{C}$,

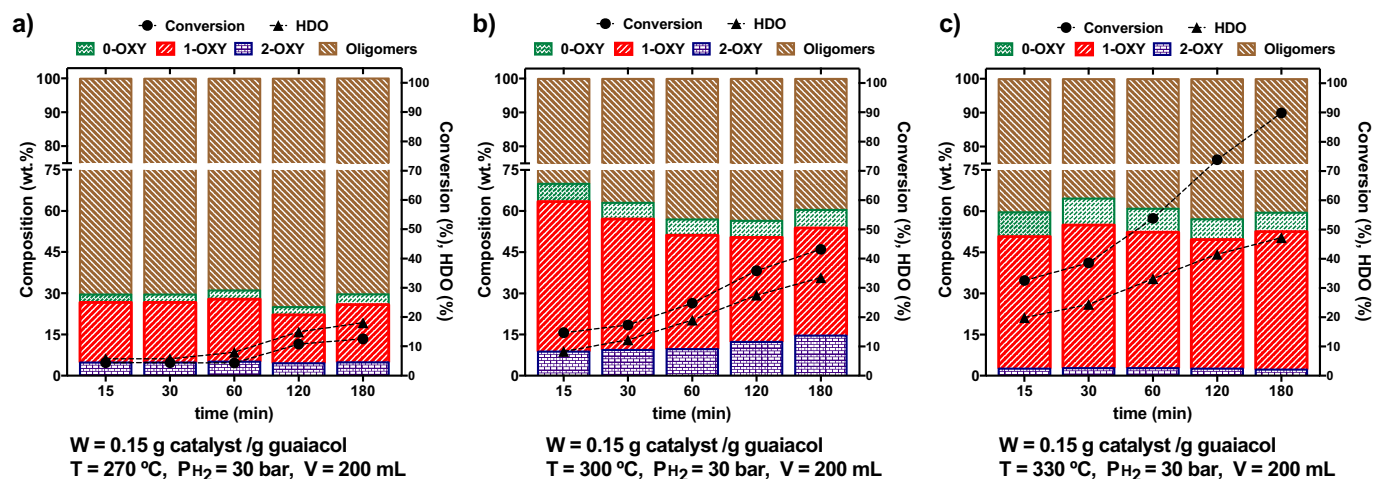


Fig. 4. Evolution over time of the reaction temperature on the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product distribution (un-reacted guaiacol and solvent free) using different reaction temperatures.

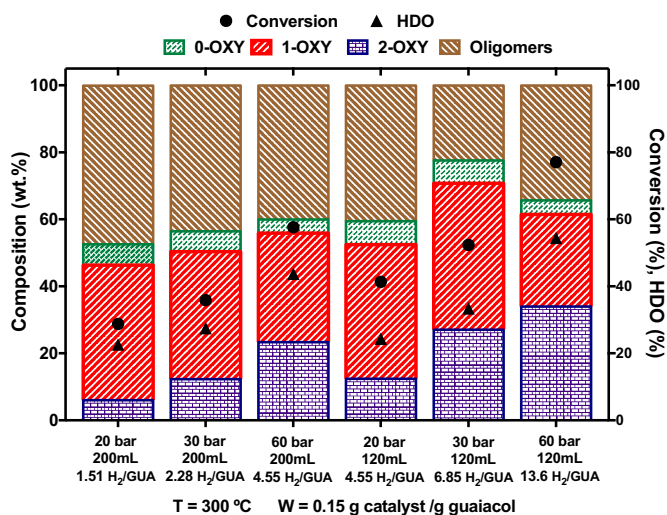


Fig. 5. Effect of the H_2 /guaiacol ratio and liquid reaction volume on the guaiacol conversion, HDO efficiency and liquid product distribution (un-reacted guaiacol and solvent free).

respectively. Therefore, the small variations occurring in the H_2 /guaiacol ratio when the temperature of the experiment increases from 300 to 330 °C support the thermodynamic limitation hypothesis.

With regard to the evolution over time of these variables, Fig. 4 shows how such variations depend on the reaction temperature. At 270 °C, small variations over time are observed for the guaiacol conversion and HDO efficiency due to the low guaiacol catalytic conversion achieved at low temperature [47]. In addition, the composition of the liquid product does not depend on the reaction time, and largely the same product composition is observed within the 180 min of reaction. Conversely, increasing the temperature modifies the effect of the reaction time on the process. At medium temperature (300 °C), sharp increases in the guaiacol conversion and HDO efficiency take place with the course of the reaction. In addition, the composition of the liquid product also depends on the reaction time. In particular, even though the relative amount of high molecular oligomers does not depend on the reaction time, and the same proportion for these species is observed in the reaction mixture, several variations in the relative amount of HDO products take place.

In particular, the proportion of 1-oxy compounds decreases and the relative amount of 2-oxy compounds increases due to the progressive

transformation of the former into the latter compounds over the course of the reaction. This transformation is the consequence of the positive kinetic effect of the reaction time on the process. In addition, two counteracting effects might account for the steady value observed in the relative amount of oligomers. On the one hand, an increase in the reaction time promotes the formation of oligomers via condensation and radical-induced rearrangement reactions, thus increasing the proportions of oligomers over time. On the other, increasing the reaction time also reduces the amount of guaiacol available to undergo condensation and radical-induced rearrangement reactions due to the formation of 1-oxy and 2-oxy species, which are less reactive towards these reactions. In addition, oligomers can also be transformed into low molecular weight compounds via depolymerisation, fragmentation and cracking reactions. As a result of this compensatory effect, the proportion of oligomers remains steady over time. A further increase in the temperature from 300 to 330 °C modifies the effect of the reaction time on the process. While the guaiacol conversion displays a substantial increase over time, the HDO efficiency does not evolve accordingly, and a soft increase is observed for this variable. In addition, the liquid product distribution is not greatly influenced by the reaction time. This is the result of the thermodynamic inhibitory effect of the pressure hindering the transformation of 1-oxy compounds into 2-oxy species [53,54]. Therefore, although the guaiacol conversion and the production of oligomers and 1-oxy compounds increase over time, their relative amount in the product mixture remains constant.

3.2.4. Initial H_2 /guaiacol ratio and liquid reaction volume

Fig. 5 shows the effects of the H_2 /guaiacol ratio and the liquid reaction volume on the HDO of guaiacol using a catalyst loading of 0.15 g catalyst/g guaiacol at 300 °C for 120 min. Fig. 5 shows the effects of the initial H_2 pressure (20, 30 and 60 bar) using two reaction liquid volumes: 200 and 120 mL, which allowed varying the initial H_2 /guaiacol ratio from 1.51 to 4.55 mol H_2 /mol guaiacol and from 4.55 to 13.60 mol H_2 /mol guaiacol using the large and the small liquid reaction volume, respectively. The H_2 pressure achieved at reaction conditions (300 °C) using an initial H_2 pressure of 20, 30 and 60 bar is as follows: 60, 80 and 120 bar, using a reaction liquid volume of 200 mL and 34, 50 and 80 bar using a liquid volume of 120 mL. Table S4 lists the detailed liquid product composition.

The effect of the H_2 pressure on the HDO of guaiacol depends on the liquid reaction volume and vice versa. Regardless of the liquid volume, an increase in the initial H_2 pressure from 20 to 60 bar leads to an increase in the guaiacol conversion and HDO efficiency. However, these increases depend on the reaction volume, with more pronounced

variations occurring for a small (120 mL) than for a large (200 mL) liquid volume. These differences are accounted for by the greater variation occurring in the H₂/guaiacol ratio for the small (120 mL) than for the large (200 mL) liquid volume. A 300 mL reactor was used in both cases, thus allowing a greater amount of H₂ to be loaded in the reactor when using 120 mL than 200 mL at the same initial H₂ pressure.

In addition, the composition of the liquid phase is also influenced by the initial H₂/guaiacol ratio and liquid reaction volume. When a large reaction volume is used (200 mL), increasing the H₂ pressure leads to an increase in the relative amount of 2-oxy compounds together with decreases in the proportions of oligomers, 0-oxy and 1-oxy compounds. This increase in the initial H₂ pressure increases the H₂/guaiacol ratio, thus favouring HDO reactions over oligomerisation and condensation reactions [23,45,46]. This leads to a decrease in the relative amount of oligomers together with an increase in the proportions of HDO products in the liquid [46,47]. Among these, the proportions of 0-oxy and 1-oxy compounds decrease, while the relative amount of 2-oxy species increases due to the progressive transformation of 0-oxy and 1-oxy compounds into fully deoxygenated products [23,45–47]. Conversely, for a small liquid reaction volume (120 mL), an initial increase in the initial H₂ pressure from 20 to 30 bar results in a similar liquid product evolution; i.e. a decrease in the proportions of oligomers together with an increase in the relative amount of 2-oxy compounds with minimal variations in the proportions of 0-oxy and 1-oxy compounds. While a further increase from 30 to 60 bar also increases the relative amount of 2-oxy compounds, the proportion of oligomers and 1-oxy compounds increases and decreases, respectively. This suggests the transformation of 1-oxy and 2-oxy compounds into high molecular weight oligomers via polymerisation and oligomerisation reactions at high guaiacol conversion levels. As a result, the relative amount of 1-oxy compounds decreases and the increase in the proportion of 2-oxy compounds is not as pronounced as it could have been expected attending the increase observed in the guaiacol conversion.

The comparison between the experiments conducted with the same experimental H₂/guaiacol ratio (4.45 mol/mol) using a H₂ pressure and a reaction volume of 60 bar and 200 mL, and 30 bar and 120 mL reveals the relationship between the H₂ pressure and liquid volume during the HDO of guaiacol. Despite the fact that the same experimental H₂/guaiacol ratio is used, different results are observed. In particular, a higher guaiacol conversion and HDO efficiency take place at 60 bar than at 20 bar. In addition, the liquid product has a higher amount of 2-oxy compounds together with a lower proportion of 1-oxy species when a high H₂ pressure is used. These differences are accounted for by the higher thermodynamic H₂/guaiacol ratio achieved at 60 bar and 200 mL of liquid (5.1 mol H₂/mol guaiacol) than at 30 bar and 120 mL of liquid (1.25 mol H₂/mol guaiacol) [52]; thus increasing the H₂ availability in the reaction medium. This higher amount of H₂ increases the guaiacol conversion and shifts the liquid product distribution towards the formation of more deoxygenated species (2-oxy compounds), augmenting the HDO efficiency of the process [23,45–47].

4. Conclusions

This work firstly addresses the effects of the catalyst loading (0–0.15 g cat/g guaiacol), initial H₂ pressure (20–60 bar), temperature (270–330 °C), reaction time (0–180 min), H₂/guaiacol ratio (1.5–13.6 mol/mol) and liquid reaction volume (120–200 mL) on the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol, a common lignocellulosic bio-oil representative molecule, using a Mo₂C/CNF catalyst. The most important conclusions are summarised as follows.

1. The Mo₂C/CNF catalyst displayed a positive effect on the HDO of guaiacol. Very low guaiacol conversions and HDO efficiencies were obtained in the absence of a catalyst. Conversely, increases over time were observed for the guaiacol conversion and HDO efficiency in the presence of the Mo₂C/CNF catalyst. Furthermore, an increase in the catalyst loading increased the guaiacol conversion and HDO efficiency as well as the proportions of HDO products in the liquid phase.
2. Augmenting the initial H₂ pressure rose the experimental and thermodynamic H₂/guaiacol ratios, thus augmenting the H₂ availability in the reaction medium and therefore, increasing the guaiacol conversion and HDO efficiency. Regardless of the H₂ pressure, the guaiacol conversion and HDO efficiency increased over time; these variations being notably marked at elevated H₂ pressure, which promoted the transformation over time of 1-oxy compounds into fully deoxygenated products.
3. The temperature exerted a kinetic promoting effect together with a thermodynamic inhibitory influence. An initial increase in the temperature increased the guaiacol conversion, HDO efficiency as well as the proportion of HDO products in the liquid. Conversely, a subsequent temperature increase hindered the conversion of partially deoxygenated species into fully deoxygenated products due to the exothermic nature of some of the chemical reactions involved in such transformations.
4. The increases observed in the guaiacol conversion and HDO efficiency as well as the presence of less oxygenated compounds in the liquid product with increasing the H₂ pressure depended on the reaction volume, with more pronounced variations occurring for a small than for a large liquid volume; these differences being the consequence of the greater variation occurring in the H₂/guaiacol ratio for former than the latter volume. In addition, when the same experimental H₂/guaiacol ratio was attained with two different initial H₂ pressures and reaction volumes, higher guaiacol conversions, HDO efficiencies and proportions of fully deoxygenated products were achieved using the higher initial H₂ pressure and larger volume due to the greater thermodynamic H₂/guaiacol ratio achieved.

Acknowledgements

This work was funded by FEDER and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2014-52189-C02-01-R and ENE2017-83854-R). Elba Ochoa thanks for the award of her PhD under the frame of the aforementioned project. In addition, Javier Remón Núñez would like to express his gratitude to the Spanish Ministry “Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades” for the Juan de la Cierva fellowship (FJCI-2016-30847) awarded.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.008>.

References

- [1] J. Solé, A. García-Olivares, A. Turiel, J. Ballabrera-Poy, Renewable transitions and the net energy from oil liquids: a scenarios study, *Renew. Energy* 116 (2018) 258–271.
- [2] Z. Jiang, P. Zhao, C. Hu, Controlling the cleavage of the inter- and intra-molecular linkages in lignocellulosic biomass for further biorefining: a review, *Bioresour. Technol.* 256 (2018) 466–477.
- [3] S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy Fuel* 18 (2004) 590–598.
- [4] M.C. Barnés, M.M. de Visser, G. van Rossum, S.R.A. Kersten, J.P. Lange, Liquefaction of wood and its model components, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 125 (2017) 136–143.
- [5] J.A. Onwudili, Influence of reaction conditions on the composition of liquid products from two-stage catalytic hydrothermal processing of lignin, *Bioresour. Technol.* 187 (2015) 60–69.
- [6] C.E. Efika, J.A. Onwudili, P.T. Williams, Influence of heating rates on the products of high-temperature pyrolysis of waste wood pellets and biomass model compounds, *Waste Manag.* 76 (2018) 497–506.
- [7] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy, Characterization of bio-oils in chemical families, *Biomass Bioenergy* 31 (2007) 222–242.
- [8] J. Remón, P. Arcelus-Arriaga, L. García, J. Arauzo, Production of gaseous and

- liquid bio-fuels from the upgrading of lignocellulosic bio-oil in sub- and supercritical water: effect of operating conditions on the process, *Energy Convers. Manag.* 119 (2016) 14–36.
- [9] P. Han, G. Nie, J. Xie, X.-t.-f. E, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, Synthesis of high-density biofuel with excellent low-temperature properties from lignocellulose-derived feedstock, *Fuel Process. Technol.* 163 (2017) 45–50.
- [10] A.V. Bridgewater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy* 38 (2012) 68–94.
- [11] S. Ayalur Chattanathan, S. Adhikari, N. Abdoulmoumine, A review on current status of hydrogen production from bio-oil, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 2366–2372.
- [12] K. Jacobson, K.C. Maheria, A. Kumar Dalai, Bio-oil valorization: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 23 (2013) 91–106.
- [13] S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production and upgrading research: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 4406–4414.
- [14] Q. Lu, W.-Z. Li, X.-F. Zhu, Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 1376–1383.
- [15] J.A. Onwudili, P.T. Williams, Catalytic conversion of bio-oil in supercritical water: Influence of $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts on gasification efficiencies and bio-methane production, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 559–568.
- [16] L. Cao, I.K.M. Yu, Y. Liu, X. Ruan, D.C.W. Tsang, A.J. Hunt, Y.S. Ok, H. Song, S. Zhang, Lignin valorization for the production of renewable chemicals: state-of-the-art review and future prospects, *Bioresour. Technol.* 269 (2018) 465–475.
- [17] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy Fuel* 20 (2006) 848–889.
- [18] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *Catalysis for Sustainable Energy*, 2012, p. 28.
- [19] M. Fryzuk, Heterogeneous catalysis in organic chemistry by Gerard V. Smith (Southern Illinois University) and Ferenc Notheisz (József Attila University, Szeged, Hungary). Academic Press: San Diego, CA, 1999. xvi + 346 pp. \$89.95. ISBN 0-12-651645-6, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5233–5234.
- [20] E.A. Roldugina, E.R. Naranov, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov, Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 553 (2018) 24–35.
- [21] L. Fan, Y. Zhang, S. Liu, N. Zhou, P. Chen, Y. Cheng, M. Addy, Q. Lu, M.M. Omar, Y. Liu, Y. Wang, L. Dai, E. Anderson, P. Peng, H. Lei, R. Ruan, Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: effects of process and upgrading parameters, *Bioresour. Technol.* 241 (2017) 1118–1126.
- [22] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catal. Today* 147 (2009) 239–246.
- [23] S. Liu, H. Wang, K.J. Smith, C.S. Kim, Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Ru, Pd, and Mo_2C catalysts supported on carbon, *Energy Fuel* 31 (2017) 6378–6388.
- [24] S. Ramanathan, S.T. Oyama, New catalysts for hydroprocessing: transition metal carbides and nitrides, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16365–16372.
- [25] J. Han, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils, *Green Chem.* 13 (2011) 2561–2568.
- [26] J.-S. Choi, G. Bugli, G. Djéga-Mariadassou, Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides, *J. Catal.* 193 (2000) 238–247.
- [27] M.P. Vorob'eva, A.A. Greish, A.V. Ivanov, L.M. Kustov, Preparation of catalyst carriers on the basis of alumina supported on metallic gauzes, *Appl. Catal. A Gen.* 199 (2000) 257–261.
- [28] P. Gajardo, A. Mathieux, P. Grange, B. Delmon, Structure and catalytic activity of $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and CoMo/SiO_2 hydrodesulfurization catalysts: an xps and esr characterization of sulfided used catalysts, *Appl. Catal.* 3 (1982) 347–376.
- [29] M. Hellinger, H.W.P. Carvalho, S. Baier, D. Wang, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites, *Appl. Catal. A Gen.* 490 (2015) 181–192.
- [30] A. Chambers, T. Nemes, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2251–2258.
- [31] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L.J. Charbonniere, R. Ziessel, M.J. Ledoux, Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions - an active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde, *J. Mol. Catal. A Chem.* 170 (2001) 155–163.
- [32] N.M. Rodriguez, M.S. Kim, R.T.K. Baker, Carbon nanofibers - a unique catalyst support medium, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13108–13111.
- [33] J. Zhu, A. Holmen, D. Chen, Carbon nanomaterials in catalysis: proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences, *ChemCatChem* 5 (2013) 378–401.
- [34] G.-H. Liu, Z.-M. Zong, Z.-Q. Liu, F.-J. Liu, Y.-Y. Zhang, X.-Y. Wei, Solvent-controlled selective hydrodeoxygenation of bio-derived guaiacol to arenes or phenols over a biochar supported Co-doped MoO_2 catalyst, *Fuel Process. Technol.* 179 (2018) 114–123.
- [35] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, (2008).
- [36] J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart, Molybdenum carbide catalysts, *J. Catal.* 106 (1987) 125–133.
- [37] B. Frank, K. Friedel, F. Girgsdies, X. Huang, R. Schlögl, A. Trunschke, CNT-supported Mo_2C catalysts: effect of loading and carburization parameters, *ChemCatChem* 5 (2013) 2296–2305.
- [38] S.F. Hashmi, H. Meriö-Talvio, K.J. Hakonen, K. Ruuttunen, H. Sixta, Hydrothermolysis of organosolv lignin for the production of bio-oil rich in monoaromatic phenolic compounds, *Fuel Process. Technol.* 168 (2017) 74–83.
- [39] A. Agarwal, M. Rana, J.-H. Park, Advancement in technologies for the depolymerization of lignin, *Fuel Process. Technol.* 181 (2018) 115–132.
- [40] X. Lv, Q. Li, Z. Jiang, Y. Wang, J. Li, C. Hu, Structure characterization and pyrolysis behavior of organosolv lignin isolated from corncob residue, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 136 (2018) 115–124.
- [41] Y.-K. Hong, D.-W. Lee, H.-J. Eom, K.-Y. Lee, The catalytic activity of $\text{Pd}/\text{WOx}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for hydrodeoxygenation of guaiacol, *Appl. Catal. B Environ.* 150–151 (2014) 438–445.
- [42] Q. Lai, C. Zhang, J.H. Holles, Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/Pd and Ni/Pt bimetallic overlayer catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 528 (2016) 1–13.
- [43] X. Lan, E.J.M. Hensen, T. Weber, Hydrodeoxygenation of guaiacol over $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ -reaction mechanism and catalyst deactivation, *Appl. Catal. A Gen.* 550 (2018) 57–66.
- [44] E. Ochoa, D. Torres, R. Moreira, J.L. Pinilla, I. Suelves, Carbon nanofiber supported Mo_2C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: the importance of the carburization process, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 463–474.
- [45] D. Raikwar, M. Munagala, S. Majumdar, D. Shee, Hydrodeoxygenation of guaiacol over Mo, W and Ta modified supported nickel catalysts, *Catal. Today* 325 (2018) 117–130.
- [46] R. Moreira, E. Ochoa, J. Pinilla, A. Portugal, I. Suelves, Liquid-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Mo_2C supported on commercial CNF. Effects of operating conditions on conversion and product selectivity, *Catalysts* 8 (2018) 127.
- [47] A.L. Jongerius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Carbon nanofiber supported transition-metal carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol, *ChemCatChem* 5 (2013) 2964–2972.
- [48] E. Santillan-Jimenez, M. Perdu, R. Pace, T. Morgan, M. Crocker, Activated carbon, carbon nanofiber and carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol, *Catalysts* 5 (2015) 424–441.
- [49] T. Yang, L. Shi, R. Li, B. Li, X. Kai, Hydrodeoxygenation of crude bio-oil in situ in the bio-oil aqueous phase with addition of zero-valent aluminum, *Fuel Process. Technol.* 184 (2019) 65–72.
- [50] C.-C. Tran, F. Stankovikj, M. Garcia-Perez, S. Kaliaguine, Unsupported transition metal-catalyzed hydrodeoxygenation of guaiacol, *Catal. Commun.* 101 (2017) 71–76.
- [51] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 239–245.
- [52] H.Y. Cai, J.M. Shaw, K.H. Chung, The impact of solid additives on the apparent solubility of hydrogen in petroleum fractions and model hydrocarbon liquids, *Fuel* 80 (2001) 1065–1077.
- [53] K.A. Rogers, Y. Zheng, Selective deoxygenation of biomass-derived bio-oils within hydrogen-modest environments: a review and new insights, *ChemSusChem* 9 (2016) 1750–1772.
- [54] A.N. Kay Lup, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds, *Appl. Catal. A Gen.* 541 (2017) 87–106.

ARTÍCULO VII



Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2020,
10, 2970

Synthesis and characterization of a supported Pd complex on carbon nanofibers for the selective decarbonylation of stearic acid to 1-heptadecene: the importance of subnanometric Pd dispersion†

Elba Ochoa,^{‡a} Wilson Henao,^{‡a} Sara Fuertes,^{‡b} Daniel Torres,^{‡a}
Tomas van Haasterecht,^c Elinor Scott,^{‡c} Harry Bitter,^{‡c}
Isabel Suelves,^{‡a} and Jose Luis Pinilla^{‡*a}

Production of linear α -olefins from renewable sources is gaining increasing attention because it allows the transition from the current petrochemical synthesis route to a more sustainable scenario. In this work, we describe the synthesis and characterization of an innovative catalyst based on a di- μ -chloro-bis[palladium(II) anthranilate] complex highly dispersed by incipient wetness impregnation over acyl chlorinated carbon nanofibers. The subnanometric dispersion of the metal complex allowed higher catalytic efficiency for the selective decarbonylation of stearic acid to 1-heptadecene as compared to the reference homogenous catalyst. The best catalytic performance (90 mol% selectivity, 71 mol% conversion, and TON = 484) was achieved under mild reaction conditions (atmospheric pressure, 140 °C) with a Pd loading in solution of 0.14 mol%. The post-mortem catalyst characterization and the recyclability tests evidenced the high stability of the catalyst. The highly dispersed catalyst developed in this work provides new opportunities in the rational design of more efficient catalytic systems for the sustainable transformation of fatty acids.

Received 18th February 2020,
Accepted 12th April 2020

DOI: 10.1039/d0cy00322k

rsc.li/catalysis

Introduction

Linear α -olefins represent an important class of commodity alkenes used for manufacturing basic industrial and consumer goods, such as detergents, oil-soluble surfactants, synthetic lubricants and olefin-based polymers like polyethylene.¹ Currently, this class of olefins is produced almost exclusively from fossil carbon sources *via* ethylene oligomerization or the Fischer-Tropsch process from syngas.² However, due to the global depletion of fossil fuel reservoirs and the environmental problems arising from the petrochemical industry, the development of more sustainable routes for obtaining α -olefins has become increasingly necessary. Fatty acids, which are abundantly available in

vegetable oils and animal fats, represent an attractive renewable feedstock, since their selective decarbonylation can give access to high-value linear α -olefins.³

Several transition metals including palladium, rhodium, iridium, and to a lesser extent nickel and iron have been studied as catalytic systems for such a decarbonylation reaction, mainly *via* homogeneous catalysis.^{3–5} Among them, homogeneous palladium-based catalysts have demonstrated the highest catalytic activity, yielding fatty acid conversions around 60–75 mol% and selectivity values higher than 97 mol%, with a catalyst loading as low as 0.01 mol% in solution.^{6,7} Nevertheless, these systems operate at high reaction temperatures (230–250 °C) and the olefin product must be continuously distilled to avoid double bond isomerization, thereby maintaining the high selectivity. In this respect, some works have succeeded in reducing the reaction temperature to 110 °C, reaching moderate α -olefin productivity (turnover number (TON) <33, turnover frequency (TOF) ~ 2 h⁻¹, α -selectivity >97 mol%), albeit at the expense of increasing the catalyst loading in solution (3 mol%).^{8,9}

Despite advances in the homogeneously catalysed conversion of fatty acids, recovering the catalyst remains a crucial challenge nowadays and, therefore, the industrial implementation of these homogeneous catalysts is still

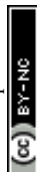
^a Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain. E-mail: jlpinilla@icb.csic.es

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), CSIC – Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, Zaragoza, 50009, Spain

^c Biobased Chemistry and Technology, Wageningen University, P.O. Box 17, Wageningen, 6700 AA, Netherlands

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0cy00322k

‡ These authors contributed equally to this work.



limited. Meanwhile, heterogeneous catalysts, which are easier to separate from reaction products and exhibit higher thermal stability, have so far scarcely been explored in the production of α -olefins.^{10–14} In such heterogeneous catalytic systems, the α -selectivity (<30 mol%) is typically hindered by the H_2 required to inhibit catalyst deactivation, and most of the formed alkenes are transformed into saturated hydrocarbons, ketones, and paraffins.³ For instance, Davis and co-workers observed a rapid α -olefin isomerization during the decarbonylation of heptanoic acid over carbon-supported palladium¹⁰ and platinum¹¹ nanoparticles, recording low TOF values (<19 h⁻¹) and low α -selectivity (<15 mol%) in the liquid phase. Similarly, Stern and Hillion¹² obtained α -olefins by using a nickel catalyst promoted by either tin, germanium, or lead at 200–400 °C, but only TON <3 could be obtained. Metal-free heterogeneous acid catalysts in water at 400–500 °C have been also evaluated for the production of linear α -olefins (selectivity >90 mol%, TOF <6 h⁻¹).¹³ However, the catalytic process is limited to the use of unsaturated carboxylic acids and lactones as starting substrates. Most recently, Chatterjee and Jensen¹⁴ reported both high activity (TOF = 420 h⁻¹) and α -selectivity (>95 mol%) for a commercial 10 wt% Pd/activated carbon catalyst in the presence of phosphine ligands. Although *in situ* distillation of the olefin product was not required, the reaction was conducted at high reaction temperatures (250–300 °C) and high catalyst loading in solution (1 mol%).

In this regard, immobilization of homogeneous catalysts over solid supports emerges as an alternative to bridge the advantages of both homogeneous catalysts (high conversion, high selectivity, and low mass transfer limitations) and their heterogeneous counterparts (easy to recover and reuse, low catalyst losses, and high-temperature resistance). Highly dispersed metal catalysts,^{15–17} either of metal atom species or metal clusters, on nanostructured supports provide an attractive platform for immobilizing homogeneous catalysts with high catalytic performance.^{18,19} This novel class of catalysts presents better catalytic activity and selectivity than those based on conventional supported metal nanoparticles because all metal atoms can be available to participate in the catalytic process. Consequently, the utilization efficiency of the metal catalyst can be greatly improved, and the selectivity towards a desired product molecule can be modulated by finely adjusting the adsorption/desorption of active species.²⁰ Furthermore, the atomic metal dispersion can not only provide an understanding of the catalytic reactions at the atomic scale but also can contribute to the design of novel industrial catalysts and exploration of new mechanisms.

Nevertheless, when the metal particle size is reduced to the atomic level, the resulting metal atoms tend to aggregate due to their high surface energy. As a result, the density of the active sites in the catalyst is decreased and therefore its catalytic performance is hindered.²¹ In this regard, great efforts have been devoted to preserving the dispersion of the active metal species and to preventing their inherent aggregation. Typically, reducing the metal loading to an

extremely low level favours both the metal dispersion and the cost of the catalyst; however, in order to increase the number of active sites, a high metal content is desired. In practice, wet chemistry methods result in metal loadings from 0.1 to 1.0 wt%,^{22–24} while metal contents above 1.0 wt% have been challenging to satisfy, mainly due to the inherent aggregation of such metal atoms.²⁵

Preparation of supported catalysts with a remarkable dispersion of ultra-small metal nanoparticles and narrow particle size distribution has been achieved by the strong electrostatic adsorption (SEA) approach over a wide variety of oxides and carbon substrates.^{26–28} In this method, the surface charge of the support is modulated as a function of pH relative to its point of zero charge (PZC), in order to attain the maximum electrostatic interaction with the metal precursor (often a metal complex). Once the pH of the strongest interaction is optimized, the oppositely charged metal precursor adsorbs in a well-dispersed monolayer over the support and the high dispersion can be retained even after the precursor is reduced to the metallic state.

Strong metal-support interaction is crucial to prevent aggregation of isolated single atoms. Metal complexation with organic ligands has become a valuable strategy to stabilize metal atoms without affecting their oxidation state.^{18,19} Such organic ligands not only prevent metal aggregation by steric hindrance but also can serve as binding agents to anchor the metals to the substrate.¹⁷ Moreover, organic ligands can steer the catalysis towards a desirable product molecule thereby tuning both the activity and selectivity of the metal-based catalyst. In particular, phosphine-based ligands like DPEphos, PPh₃ and Xantphos have been widely explored in the decarbonylative dehydration of fatty acids to obtain α -olefins.^{3–5} When considering the material support for immobilizing highly dispersed metal complexes, carbonaceous nanomaterials such as graphene, carbon nanotubes and carbon nanofibers seem to be promising candidates.^{29–31} Recently, several works have focused on atomic metal dispersion over carbon substrates, rather than on conventional metal oxides, since the deactivation of the catalytic metal species due to direct covalent bonding with the support can be avoided.^{25,32,33} Specially, functionalized carbon nanofibers (CNFs) have been found to provide both a fine and very high dispersion of anchoring sites, which allows a good dispersion of the catalytic metal species.^{34,35} In addition, the low atomic weight of carbon substrates favours the electron microscopy observation of metallic atoms having higher atomic weight.

In this work, we describe the successful synthesis and characterization of an innovative catalytic system based on a highly dispersed palladium complex on CNFs. For this, active palladium species were first stabilized by complexation with anthranilic acid as an organic ligand and then the resulting [Pd₂An₂Cl₂] complex was immobilized on acyl chlorinated CNFs by incipient wetness impregnation using ethanol (EtOH) or *N,N*-dimethylformamide (DMF) as a solvent. Once the [Pd₂An₂Cl₂] complex is obtained, its immobilization over



CNFs is a standard protocol to chemically anchor organometallic complexes on carbon substrates without affecting their electronic structure.^{36,37} This provides a strong amide bond between the metal complex and the CNF support and allows a better stability of the complex. The catalytic performance of the obtained catalysts was further evaluated for the selective decarbonylation of stearic acid to 1-heptadecene under mild reaction conditions (atmospheric pressure, 110–220 °C) with a low catalyst loading in solution (0.14 mol% Pd).

Experimental

Preparation of supported [Pd₂(An)₂Cl₂] complex catalysts

All chemical reagents used were of analytical grade and purchased from Sigma-Aldrich® Corporation. Highly dispersed palladium on carbon nanofiber catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of [Pd₂(An)₂Cl₂], using ethanol or *N,N*-dimethylformamide (DMF) as a solvent.

Prior to the impregnation, the [Pd₂(An)₂Cl₂] complex was synthesized using PdCl₂ as a metal precursor and anthranilic acid (AA) as a ligand. For this, 0.5 g of AA was melted at 150 °C and then 0.7 g of PdCl₂ was added in an equimolar ratio of PdCl₂:AA under a N₂ atmosphere to avoid palladium oxidation. After mixing, the molten solid was dissolved in 50 ml of EtOH:H₂O (2:1 vol.) and the solution was stirred at 94 °C for 48 h, maintaining the N₂ atmosphere. The resulting greenish compound was recovered by filtration and washed sequentially with copious amounts of EtOH:H₂O (2:1 vol.). Later, the solid [Pd₂(An)₂Cl₂] complex was dried in a vacuum oven at 60 °C overnight.

CNFs were prepared by catalytic decomposition of synthetic biogas (CH₄:CO₂; 50:50 v/v) over a Ni:Co:Al catalyst (33.5:33.5:33; wt%) in a rotatory bed reactor at 650 °C using a weight hourly space velocity (WHSV) of 30 LN g_{cat}⁻¹ h⁻¹.³⁸ As-produced CNFs were purified by sonication with HCl (37%) at 60 °C for 4 h, washed with deionized water and dried overnight at 60 °C. The purified CNFs were subsequently functionalized with acyl chloride (-COCl) groups to serve as anchor sites for the [Pd₂(An)₂Cl₂] complex. As shown in Scheme 1, carboxylic groups (-COOH) were first incorporated on the bare CNF surface by refluxing in HNO₃/H₂SO₄ (1:1 vol.) at 120 °C for 1 h. The treated CNF-COOH was recovered by filtration, washed with MQ-water until pH = 7 and dried in a vacuum oven at 60 °C overnight. Afterward, the surface carboxylic groups were further transformed into acyl chloride groups by reaction with thionyl chloride (SOCl₂)

resulting in CNF-COCl. For this, CNF-COOH was mixed with SOCl₂/DMF (50:1 vol.) at 95 °C for 24 h under a N₂ atmosphere. The resulting CNF-COCl was recovered by filtration, washed with DMF until neutral pH and dried in a vacuum oven at 60 °C overnight. For preparation of the highly dispersed catalysts, the [Pd₂(An)₂Cl₂] complex was dissolved in EtOH or DMF and then added dropwise to the modified CNF-COCl, in order to obtain a final Pd content of 1.5 wt%, a relatively high metal loading considering similar catalysts prepared by wet chemistry methods.^{22–25} Once the Pd₂(An)₂Cl₂ solutions were incorporated into the CNF-COCl support, the catalysts were gently dried in a vacuum oven at 60 °C and stored under dry conditions. The resulting materials were denoted as AnPd/CNF (EtOH) and AnPd/CNF (DMF) according to the solvent used during the impregnation.

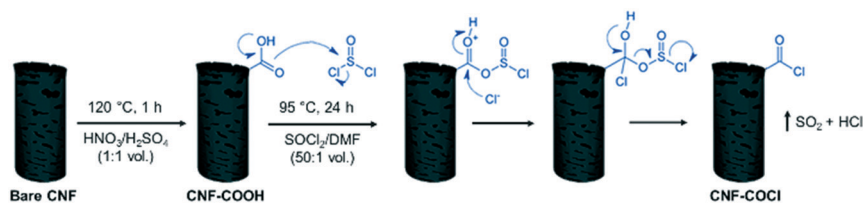
Selective decarbonylation of stearic acid

The catalytic conversion of stearic acid (SA) was carried out in duplicate in a 25 mL Schlenk tube glass reactor according to the procedure described by Le Nôte and co-workers.⁹ In a typical experiment, 284.5 mg of SA, 48.8 mg of DPE-phosphine ((oxydi-2,1-phenylene)bis(diphenylphosphine)), 10 mg of as-prepared AnPd/CNF catalyst, 0.139 mL of triethylamine (Et₃N), 0.220 mL of anhydride acetic (Ac₂O), and 4 ml of 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinone (DMPU) were added into the reactor. After air displacement by a N₂ stream, the reaction mixture was stirred for 18 h at 110 °C under reflux, maintaining the inert atmosphere. The catalyst was introduced into the reactor without any prior treatment or activation.

Scheme 2 shows the chemical compounds involved in the decarbonylation reaction of stearic acid to 1-heptadecene. Anhydride acetic (Ac₂O) was used as a reagent for the activation of stearic acid to stearic anhydride which undergoes oxidative addition to initiate the catalytic cycle.⁵ DPE-phosphine and triethylamine were used to stabilize the catalytic palladium species and to prevent 1-heptadecene isomerization, respectively.^{5,9} Furthermore, DMPU was chosen as a solvent because its high polarity enables high selectivity and conversion.⁸

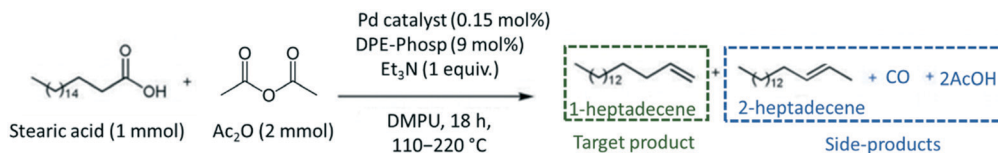
The Pd amount (mol% Pd) loaded into the reactor was calculated with respect to the starting number of moles of stearic acid as follows:

$$\text{mol\% Pd} = \frac{\text{wt\% Pd} \times \text{g catalyst} / \mu_{\text{Pd}}}{n_{\text{SA}}} \times 100 \quad (1)$$



Scheme 1 Surface acyl chlorination of the carbon nanofiber support (scheme adapted).³⁷





Scheme 2 Pd-Catalysed decarbonylation reaction of stearic acid to 1-heptadecene.

where wt% Pd is the Pd content of the catalyst measured by ICP-OES spectroscopy, μ_{Pd} stands for the molar mass of Pd and n_{SA} corresponds to the starting number of moles of stearic acid.

Quantification and identification of the liquid products were conducted on a CLARUS 580 (Perkin Elmer) gas chromatograph (GC) equipped with an FID detector (330 °C) and a 30 m length/250 μm diameter Elite-5 column (CrossbondTM: 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane). Due to the high polarity of the unreacted SA, a previous derivatization procedure was carried out to prevent its retention in the GC column. For this, the as-resultant liquid product was heated at 60 °C for 1 h under a N₂ stream to evaporate the AcOH formed during the decarbonylation reaction. Then, *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) was added in a ratio of 0.270 mL mL⁻¹ liquid product, and the mixture was heated again at 60 °C for 1 h. This procedure allows the reaction between the hydroxyl group of stearic acid and BSFTA to form trimethylsilyl stearate, which is a less polar compound and elutes more easily through the column.³⁹ Finally, the catalyst was removed using a 0.22 μm syringe filter and the amber coloured liquid was placed into a vial for GC analysis.

Chemical identification of the products was performed by matching the GC retention times with known standards, whereas quantitative analysis was carried out using calibration curves of each compound. Due to the low solubility of the unreacted stearic acid at room temperature in DMPU, its retention during the filtering and the identification of only 1-heptadecene and 2-heptadecene as reaction products (gas chromatography-mass spectrometry, Varian GC 3800/Saturn 2200 MS), the SA conversion was calculated as the sum of yields of both products as shown in eqn (2):

$$\text{Yield (mol\%)} = \frac{n_{\text{SA reacted}}}{n_{\text{SA feed}}} = \frac{\sum \frac{1}{a} n_{\text{product}}}{n_{\text{SA feed}}} \quad (2)$$

$$\text{Yield (mol\%)} = \frac{n_{1\text{-hept}}}{n_{\text{SA feed}}} + \frac{n_{2\text{-hept}}}{n_{\text{SA feed}}}$$

where a stands for the stoichiometric coefficient and n is the amount of the compound in moles. Selectivity towards 1-heptadecene was calculated as the molar ratio between the obtained amount of 1-heptadecene and the sum of 1-heptadecene (1-hept) and 2-heptadecene (2-hept), as follows:

$$\text{Selectivity}_{1\text{-hept}}(\text{mol\%}) = \frac{n_{(1\text{-hept})}}{n_{(1\text{-hept})} + n_{(2\text{-hept})}} \quad (3)$$

The catalytic activity of the prepared catalysts was calculated using the turnover number (TON) with respect to the total of products, as shown in eqn (4):

$$\text{TON} = \frac{\text{Conversion}_{\text{SA}} \times n_{\text{SA feed}}}{n_{\text{Pd}}} \quad (4)$$

Herein, the total number of moles of palladium in the catalyst (n_{Pd}) was calculated by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), since it is assumed that all the Pd species are accessible active sites.

Material characterization

Elemental analysis (EA) of C, N, H, O was carried out in a Thermo Flash 1112 furnace with a detection limit of 0.05 wt%. Pd content was measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) on a Spectroblue (AMETEK) analyser, using the sodium peroxide fusion procedure to dilute the samples.

Chemical surface composition was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) on an ESCAPlus (OMICRON) spectrometer using non-monochromatized MgAl α radiation ($h\nu = 1486.7$ eV). All the spectra were analysed using the CASA® XPS software by applying a Shirley-type background.

Crystalline phase identification was carried out by powder X-ray diffraction (XRD) on a Bruker D8 Advance diffractometer operated with Ni-filtered CuK α radiation ($\lambda = 1.5406$ Å). XRD patterns were recorded from 10° to 80° 2 θ degrees with a step size of 0.05° and were analysed using the DIFRAC Plus EVA 8.0 software. Crystallite size calculations were performed by fitting the XRD patterns in TOPAS® software applying Rietveld analysis (LVol-IB, volume averaged column height calculated from the integral breadth).

Porosity and specific surface areas were obtained from N₂-physisorption at 77 K using a Micromeritics ASAP2020 instrument. Prior to the analysis, the samples were degassed at 150 °C for 5 h. The specific surface area was calculated according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation in the p/p_0 range of 0.01–0.10. The micropore volume was estimated by the t -plot method using the Harkins y Hura thickness equation. The total pore volume was obtained at the maximum relative pressure reached by the adsorption branch ($p/p_0 > 0.989$).

Chemical bond identification was performed by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. FTIR spectra were collected on a VERTEX 70 (Bruker) spectrometer from 400 to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 1.9 cm⁻¹. Raman



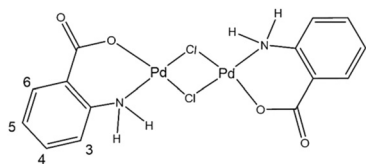
spectra were recorded using a Horiba Jobin-Yvon HR800 UV confocal microscope, with a 532 nm laser excitation beam.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy was used to elucidate the molecular structure of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex synthesized. The ^1H NMR spectra of both the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex and the free anthranilic acid were recorded in acetone- d_6 on a Bruker Avance 400 MHz instrument, by using the standard reference SiMe_4 (^1H). Chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are given in ppm and Hz, respectively, and the signal assignments were based on ^1H - ^1H COSY experiments.

High-resolution scanning transmission electron microscopy (HR-STEM) was used to determine the morphology, size and dispersion of the palladium species impregnated over the CNFs. Micrographs were taken on a FEI Titan Low-Base 60–300 STEM microscope (Advanced Microscopy Laboratory-LMA, INA) equipped with a Cs-probe corrector (CESCOR-0.09 nm spatial resolution, CEOS GmbH) and a high-angle annular dark-field imaging (HAADF) detector. Before imaging, samples were dispersed on amorphous carbon-coated copper grids and then exposed to an electron beam shower for 20 min in order to remove any organic contamination. In some cases, an additional plasma cleaning for 1.5 seconds was used. In addition, energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy was used to obtain qualitative information about the chemical composition of the particles identified.

Recyclability and leaching tests

Catalyst stability and its utilization efficiency were evaluated by recovering the catalyst and reusing it several times for the SA decarbonylation reaction at 140 °C. To facilitate the recycling of the catalyst, the reaction was scaled up to 40 mg catalyst. Immediately after the reaction was finished, a small portion of the resultant liquid product was saved for GC-MS analysis. The other portion was mixed with an equal volume of anhydrous toluene (99.8%, Sigma-Aldrich) to dissolve the unreacted SA and then the solid catalyst was separated and recovered by centrifugation at 9500 rpm for 2 h at 20 °C. After supernatant removal, the catalyst was washed with anhydrous toluene and dried overnight at 60 °C in a vacuum oven. The as-recovered catalyst was repeatedly used for the SA decarbonylation reaction, without introducing a fresh catalyst to the reactive liquid medium. The proportion of the reactants SA, Et_3N , DPE-phosphine, Ac_2O , and DMPU was



Scheme 3 Suggested chemical structure of the synthesized di- μ -chloro-bis[palladium(II) anthranilate] ($[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$) complex. Numerical scheme for ^1H NMR spectroscopic studies.

adjusted considering the amount of the recovered catalyst used. Leaching of the active palladium species was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) of the spent catalyst after use.

Results and discussion

$[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex characterization

The chemical structure of the synthesized di- μ -chloro-bis[palladium(II) anthranilate] complex was investigated using a large set of analysis techniques including ^1H -NMR, FTIR, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and XPS spectroscopy. Scheme 3 shows the chemical structure of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex suggested by the characterization results detailed hereafter, which is consistent with similar compounds reported in the literature.⁴⁰ Accordingly, this binuclear palladium complex involves coordination with the amino and carboxylate groups from the anthranilate ligand, forming two six-membered chelate rings bridged by two chlorine atoms.

The ^1H NMR spectra of both the free anthranilic acid and the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex obtained in acetone- d_6 are shown in Fig. 1. The $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex exhibited two sets of signals associated with two different species. The major species correspond to those in which the anthranilic acid is coordinated to the palladium centre (black boxes), while the minority ones are related to free anthranilic acid (grey circles). In the Pd complex, all the aromatic signals appear to be more deshielded with smaller coupling constants than those present in the free ligand spectrum ($^3J_{\text{H}3-\text{H}4} = 8.1$ Hz (free acid), $^3J_{\text{H}3-\text{H}4} = 7.4$ Hz (Pd); Fig. S1 and S2,[†] respectively). This is indicative of metal complexation and suggests that the anthranilic acid is attached to the palladium centre. On the other hand, when a coordinating solvent such as dimethyl sulfoxide DMSO- d_6 was used for the analysis, the organic ligand seemed to be displaced from the metal centre and only signals associated with free anthranilic acid could be observed (Fig. S3[†]). In the case of acetone- d_6 , the anthranilic acid was partially released (1:0.87) from the palladium coordination sphere. This ratio was calculated using the integrals of the H3 protons from the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex (black boxes) and the released anthranilic acid (grey circles).

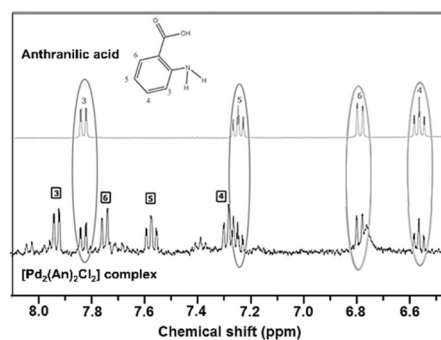


Fig. 1 ^1H NMR spectra of the expanded view of the aromatic region of anthranilic acid and the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex obtained in acetone- d_6 .



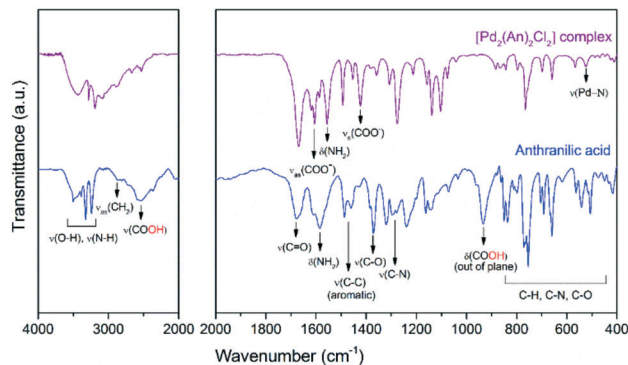


Fig. 2 FTIR spectra of free anthranilic acid and the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex. Near-infrared (left) and mid-infrared (right) regions.

Further information about the chemical bonding in the palladium complex was obtained by IR spectroscopy. Fig. 2 shows the near- and mid-infrared spectra of the free anthranilic acid and the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex. Anthranilic acid exhibited a very rich set of signals in the infrared range evaluated. The characteristic stretching frequencies of $\nu(\text{C}=\text{O})$ and $\nu(\text{C}-\text{O})$ were detected at 1670 cm^{-1} and 1370 cm^{-1} , respectively. Interestingly, the $\nu(\text{OH})$ stretching and $\delta(\text{OH})$ bending vibrations from the carboxylic acid ($-\text{COOH}$) were identified at 2534 cm^{-1} and 935 cm^{-1} .⁴¹ However, upon palladium complexation, these signals disappeared and two new peaks corresponding to the $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ antisymmetric and the $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ symmetric stretching vibrations emerged at 1610 and 1419 cm^{-1} , respectively.⁴² This suggests that the ionized carboxylate group (COO^-) might be involved in the coordination of the palladium centre by deprotonation of the $-\text{COOH}$ from the anthranilic acid.⁴³ According to Nakamoto,⁴⁴ the separation between $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ vibrations (denoted as $\Delta\nu_{(\text{as-s})}$) gives information about the interaction between the COO^- group and the metal atom. When $\Delta\nu_{(\text{as-s})}$ -values are larger than those of the ionic form of the free ligand, a monodentate coordination mode occurs as in the case of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex synthesized in this work ($\Delta\nu_{(\text{as-s})}$ Pd complex = $191 > \Delta\nu_{(\text{as-s})}$ sodium anthranilate = 135).⁴⁵ The $\delta(\text{NH}_2)$ bending and $\nu(\text{C}-\text{N})$ stretching vibrations, centred at 1585 cm^{-1} and 1275 cm^{-1} respectively, also underwent some changes. The $\delta(\text{NH}_2)$ band, initially broad in the anthranilic acid spectrum, was split into two sharp signals ascribed to the $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and $\delta(\text{NH}_2)$ vibrations. A frequency shift in the $\delta(\text{NH}_2)$ band of 29 cm^{-1} towards lower wavelengths was recorded in the complex spectrum. Additionally, upon complexation, an increase in the $\nu(\text{C}-\text{N})$ stretching and the formation of a new broad band at 522 cm^{-1} due to the $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ stretching were also observed.⁴⁶ These results suggest that both the nitrogen atom from the amine group and the oxygen atom from the *ortho*-carboxylic group could coordinate the palladium centre through a six-membered chelate as proposed in Scheme 3. No signals related to the $\text{Pd}-\text{Cl}$ or $\text{Pd}-\text{O}$ vibrations were observed in the spectra because these occur in the far infrared region below 400 cm^{-1} .⁴⁴

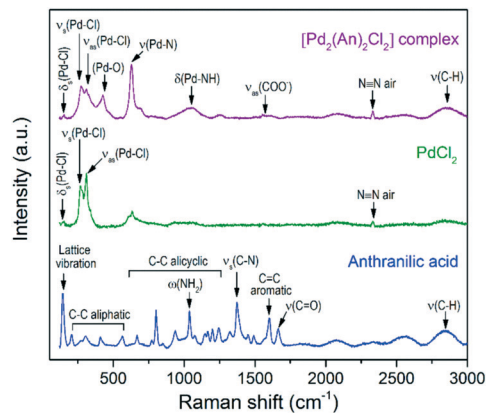


Fig. 3 Raman spectra of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex and its basic constituents, anthranilic acid and PdCl_2 .

For comparison purposes, Fig. 3 shows the Raman spectra of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex and its basic constituents, anthranilic acid and PdCl_2 . The free anthranilic acid exhibited sharp and high-intensity peaks in the recorded spectrum. Besides its characteristic Raman frequencies, a strong peak related to the lattice vibration was observed at 142 cm^{-1} indicating its crystalline nature.⁴⁷ PdCl_2 showed an intense band composed of two peaks at 265 cm^{-1} and 310 cm^{-1} , corresponding to the symmetric and antisymmetric stretching of $\text{Pd}-\text{Cl}$ bonds, respectively.⁴⁷ The low-intensity $\delta_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{Cl})$ mode was also observed at 144 cm^{-1} , which is due to the restrained number of terminal $\text{Pd}-\text{Cl}$ stretches in the “infinite” chain configuration of pure $\alpha\text{-PdCl}_2$.⁴⁸

After complexation of palladium with anthranilic acid, the former peaks became less intense and more symmetrical, which is related to the shortening of such $\text{Pd}-\text{Cl}$ chains.⁴⁸ In the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ spectrum, besides the $\text{Pd}-\text{Cl}$ vibration, the $\text{Pd}-\text{O}$,⁴⁹ $\nu(\text{Pd}-\text{N})$,⁵⁰ $\delta(\text{Pd}-\text{NH})$ ⁵⁰ and $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ⁵¹ modes were also identified at 426 , 628 , 1048 and 1571 cm^{-1} , respectively. These vibration modes agree with those observed in the FTIR analysis and support the proposed chemical structure of the metal complex depicted in Scheme 3.

The chemical analysis data of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex obtained by elemental analysis, ICP-OES and XPS are summarized in Table 1. Interestingly, the relative content of C, H and N was lower than that calculated from the chemical formula of the complex, whereas the palladium content was found to be higher. This result can be due to the anthranilic acid being partially displaced from the Pd coordination sphere by the $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ mixture used during the washing process. As a result, in addition to the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex, some non-coordinated Pd particles could be retained in the filter while the anthranilic acid passed through it. This fact was corroborated by elemental analysis of the yellow-coloured filtrate in which some traces of anthranilic acid were identified (43.6 wt% C, 3.95 wt% H, 9.78 wt% N). The formation of Pd particles might be also due to the fact that after synthesis the anthranilate ligand was oxidized by contact with air, promoting palladium reduction.⁴²



Table 1 Chemical analysis of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex

Elemental analysis ^a (wt%)			ICP-OES (wt%)	XPS (at%)				
% C	% H	% N	% Pd	% C	% O	% N	% Cl	% Pd
21.2 (30.2)	1.7 (2.2)	3.4 (5.0)	55.9 (38.3)	69.8	10.3	4.1	6.97	8.9

^a In parentheses, the wt% calculated from the molar mass ($M_w = 556 \text{ g mol}^{-1}$) of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex is indicated.

The XPS spectrum in Fig. 4 shows the Pd $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ doublet of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex with a spin-orbital splitting of 5.3 eV and an intensity ratio $I_{5/2}/I_{3/2} = 1.5$. Upon deconvolution of the 3d doublet, three different Pd species could be detected. Besides the low intensity metallic Pd^0 $3d_{5/2}$ band, centred at 334.1 eV, two signals corresponding to the Pd^{2+} state were identified at 337.1 eV and 338.5 eV, respectively. The first one was associated with the Pd-Cl bond,^{52,53} while the second one was ascribed to the Pd-N bond contribution.^{54,55}

Fig. 5 shows the powder XRD pattern of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex. A rich set of sharp diffraction peaks was observed at low 2θ angles revealing the crystalline nature of the synthesized material. Interestingly, these reflections were shifted with respect to the free anthranilic acid (PDF file 03-0274) and PdCl_2 (PDF file 86-1888) powder diffraction patterns; therefore they can be ascribed to the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex crystal structure itself.⁵⁶ Additionally, the reflections due to the face-centred cubic crystal structure of $\text{Pd}(0)$ were also observed at 40.0° (111), 46.5° (200) and 67.9° (220) (PDF file 88-2335), which supports the idea that the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex was impurified to some extent with non-coordinated palladium particles. A $\text{Pd}(0)$ crystallite size of 11.0 nm was obtained upon fitting the $\text{Pd}(0)$ diffraction peaks applying Rietveld analysis (LVol-IB, TOPAS® software). On the other hand, no diffraction peaks associated with palladium oxide were identified indicating the high oxidation resistance of such $\text{Pd}(0)$ nanoparticles.

Catalyst characterization

The AnPd/CNF catalysts prepared either with EtOH or DMF were characterized in order to determine their physical and

chemical surface properties. Table 2 summarizes the chemical analysis composition of the prepared materials, performed by EA, ICP-OES and XPS. Both catalysts impregnated with DMF and EtOH exhibited a palladium content around 1.5 wt%, which is consistent with the nominal amount incorporated. Upon impregnation, the relative content of C, H and N in the CNF-COCl support was not greatly affected due to the low amount of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex incorporated. Nevertheless, some differences in the surface chemical composition of the catalysts were observed by XPS. AnPd/CNF (EtOH) exhibited a higher surface Pd content and lower atomic percentages of C, O and N than AnPd/CNF (DMF). This result can be attributed to the anthranilic acid being partially displaced from the complex coordination sphere during impregnation, thereby leaving some non-coordinated Pd particles over the CNF-COCl support.

Fig. 6 shows the Pd 3d XPS spectra of both catalysts and the peak deconvolution of the $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ doublet. For the AnPd/CNF (EtOH) catalyst, four components were identified; the less oxidized species located at 334.1 eV and 336.9 eV were attributed to Pd^0 and Pd^{2+} in the Pd-Cl bond, respectively.^{52,53} The two remaining components, centred at 338.9 eV and 341 eV, were related to Pd^{2+} in the Pd-N bond with a different electronic environment.^{54,55} In the case of the AnPd/CNF (DMF) catalyst, only two $3d_{5/2}$ doublets were detected at 336.9 eV and 337.8 eV, which were related to Pd^{2+} in Pd-Cl and Pd-N bonds, respectively.⁵³

The XRD patterns of the AnPd/CNF catalysts and the CNF-COCl support are shown in Fig. 7. All patterns show a highly intense peak at 26° and two weak peaks at 43° and 45° 2θ degrees, assigned to the (002), (100) and (101) reflections of

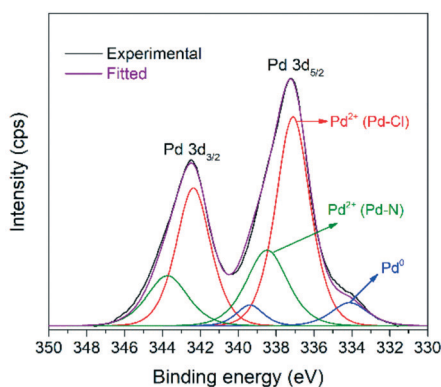


Fig. 4 XPS spectrum of Pd $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ for the synthesized $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex.

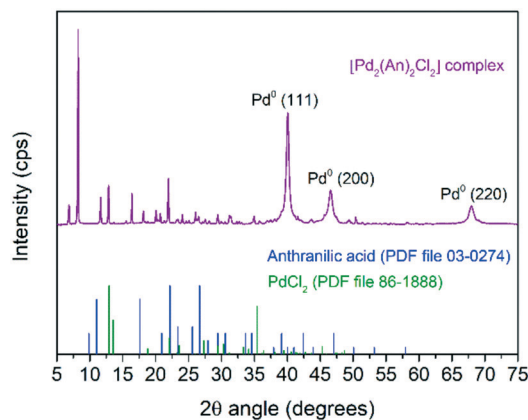


Fig. 5 Powder XRD pattern of the synthesized $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex.



Table 2 Chemical analysis of the prepared materials

Sample	Elemental analysis (wt%)			ICP-OES (wt%)			XPS (at%)		
	% C	% H	% N	% Pd	% C	% O	% N	% Cl	% Pd
CNF-COCl support	92.6	0.4	0.8	0.00	92.3	7.0	0.4	0.38	0.00
AnPd/CNF (DMF)	92.8	0.5	0.9	1.50	88.6	8.4	1.2	1.43	0.42
AnPd/CNF (EtOH)	93.1	0.4	0.6	1.49	89.8	7.7	0.6	0.55	1.34

graphitic carbon (PDF file 75-2078), respectively.⁵⁷ Additionally, the reflection peaks of the face-centred cubic crystal structure of Pd(0) (PDF file 88-2335) were also present in the pattern of the impregnated catalysts. The mean crystallite size of such Pd(0) particles calculated by applying Rietveld analysis (LVoI-IB, TOPAS® software) was 9.3 nm for AnPd/CNF (EtOH) and 12.1 nm for AnPd/CNF (DMF). These nanoparticles could have been formed either during the impregnation of CNF-COCl or during the synthesis of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex, as discussed before.

Further information about the chemical interaction between the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex and the catalysts was obtained from the FTIR spectra shown in Fig. 8. Either the CNF-COCl support or the impregnated catalysts exhibited two weak bands at 1760 cm^{-1} and 660 cm^{-1} corresponding to the acetyl chloride $\nu(\text{-COCl})$ and the $\nu_{\text{as}}(\text{C-Cl})$ stretching vibrations, respectively.³⁷ After complex impregnation, a new broad band emerged at 1190 cm^{-1} , which is due to the C-N stretching of the amide group.⁵⁸

This suggests that the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex is anchored to the CNF-COCl support through amide bonding as shown in Scheme 4. Accordingly, acyl chloride (-COCl) groups serve as anchor sites, which form amide linkages with the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex through a nucleophilic addition/elimination reaction during the impregnation process.

HR-STEM was used to determine the size, morphology, and dispersion of the palladium species impregnated over the CNFs. Fig. 10 shows the HAADF-STEM images of the AnPd/CNF catalysts at different magnifications. Particle counting measurements of different areas allowed the estimation of the average size of the Pd particles observed as bright spots in the HAADF-STEM images. Three different groups of particles were observed, Pd sub-nanometric nanoparticles (yellow circles), Pd clusters (blue circles) and large Pd aggregates (red circles). AnPd/CNF (DMF) showed well dispersed Pd sub-nanometric particles of *ca.* 0.7 nm and a high number of Pd clusters of about 1.1 nm. A few Pd aggregates composed of primary particles of *ca.* 21.7 nm were also observed. Conversely, AnPd/CNF (EtOH) presented a lower dispersion of both Pd sub-nanometric particles and Pd clusters than AnPd/CNF (DMF), resulting in CNFs with large naked areas and bulky Pd aggregates with primary particles around 33.6 nm. In this catalyst, only a small amount of *ca.* 0.2 nm Pd sub-nanometric particles and Pd clusters of about 1.3 nm could be observed.

Here, a better dispersion of subnanometric particles was related to a higher population of $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ species, instead of the large aggregates in which Pd crystals were identified (Fig. S4 and S5†). The bigger particle size obtained by STEM

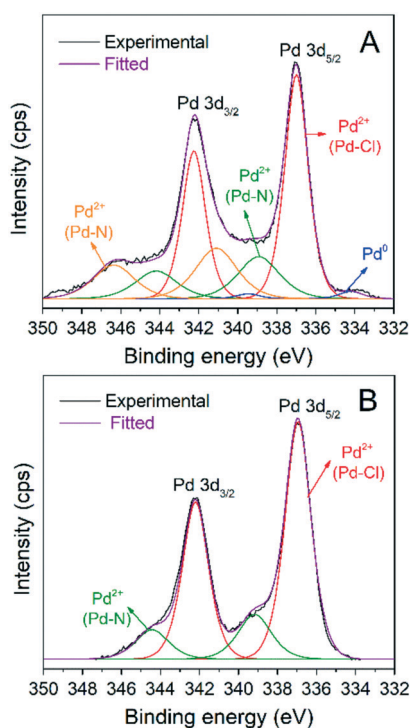


Fig. 6 Pd 3d XPS spectra of the impregnated catalysts: (A) AnPd/CNF (EtOH) and (B) AnPd/CNF (DMF).

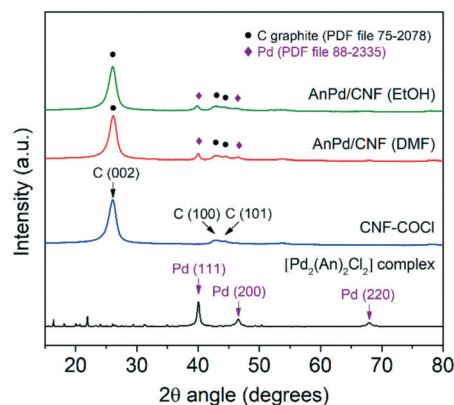


Fig. 7 Powder XRD patterns of the AnPd/CNF catalysts and the CNF-COCl support.



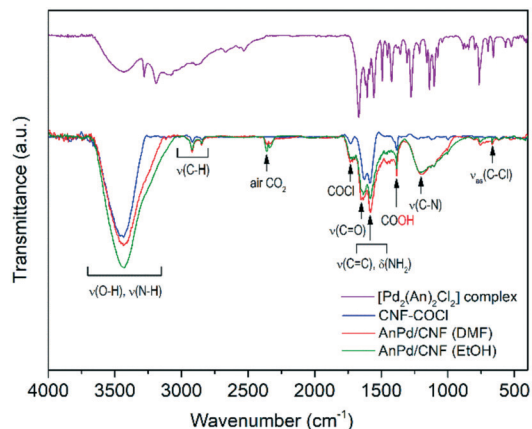


Fig. 8 FTIR spectra of the synthesized materials.

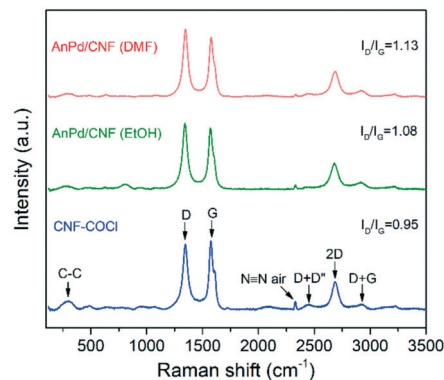


Fig. 9 Raman spectra of the AnPd/CNF catalysts and the CNF-COCl support.

compared with the XRD crystallite size might be due to the presence of large palladium aggregates with different crystallite sizes.

In line with the characterization results, the differences observed in the dispersion of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex may be attributed to the solvent effect. EtOH, which is a polar protic solvent, might de-coordinate the Pd centre by displacing the anthranilic acid ligand; in addition, it might react with the acyl chloride ($-\text{COCl}$) groups on the CNF-COCl surface by a nucleophilic addition/elimination reaction (Scheme 5), blocking the anchoring sites for complex impregnation thereby restraining its dispersion.

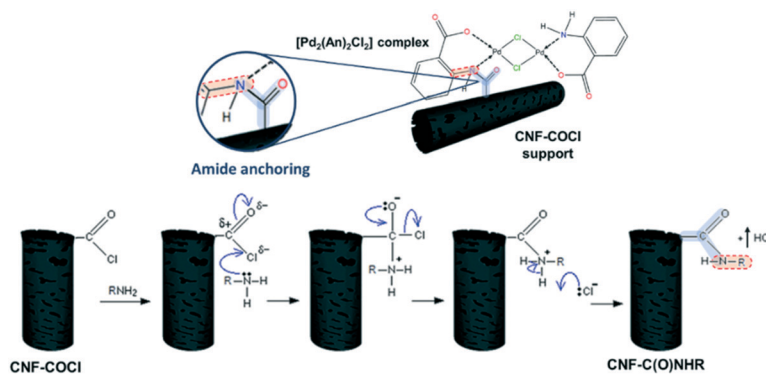
Additionally, the materials were analysed by Raman spectroscopy, as shown in Fig. 9. Both the catalysts and the bare CNF-COCl support exhibited characteristic strong G (1576 cm^{-1}) and D (1345 cm^{-1}) bands, attributed to the in-plane vibration of the sp^2 bonds and the disorder degree in the sp^2 -hybridized structure, respectively. Other less intense bands were also detected from 2350 to 3000 cm^{-1} , which are related to the overtones and combinations among the D, G, and D' modes.⁵⁹ The relative intensity between the D and G band (I_D/I_G) is often associated with the density of defects occurring due to sp^3 hybridization of the carbonaceous framework. Since Raman scattering is strongly sensitive to

the electronic structure of the CNFs, a change in the I_D/I_G ratio can be related to structural modifications derived from complex immobilization.⁶⁰ After impregnation with the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex, the relative intensity of the D band was increased in both catalysts, which reflects the chemical interaction between the complex and the CNF-COCl support. Interestingly, the I_D/I_G ratio of AnPd/CNF (DMF) was slightly higher than that of the AnPd/CNF (EtOH) catalyst, which suggests that, when impregnating with DMF, the functionalization degree of AnPd/CNF (DMF) could be higher than when EtOH was used as a solvent.

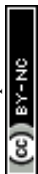
Table 3 shows the textural properties of the prepared materials. A general decrease in the BET surface area and pore volume of the bare CNF-COCl support was observed in the impregnated catalysts, a consequence of pore blockage after complex impregnation. No differences between the impregnated catalysts were observed, due to the low amount of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex incorporated.

Selective decarboxylation of stearic acid to 1-heptadecene

Highly dispersed AnPd/CNF catalysts were tested for the selective decarboxylation of stearic acid to produce 1-heptadecene. The influence of the impregnation solvent and the reaction temperature on the catalytic performance of



Scheme 4 (Top) Anchoring between the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex and the CNF-COCl support and (bottom) nucleophilic addition/elimination in the reaction between acyl chlorides and amines.



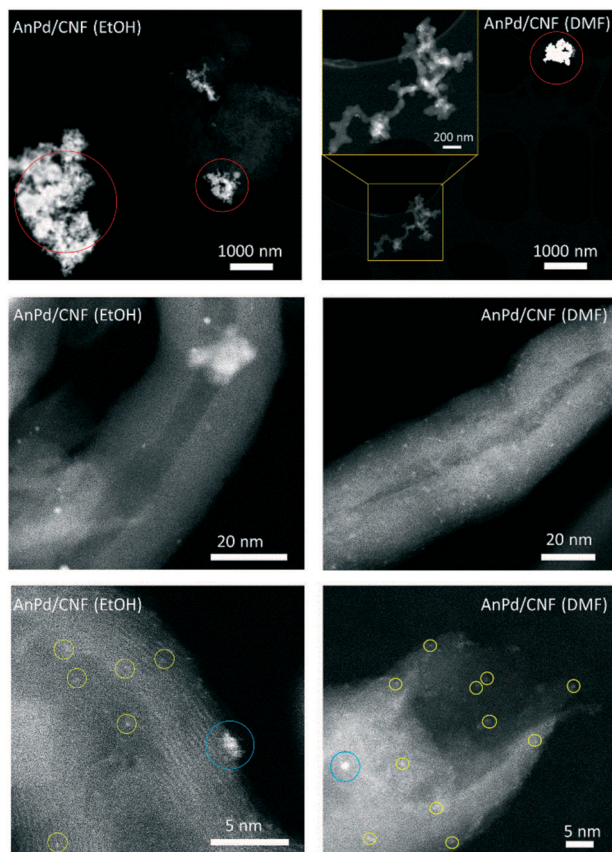


Fig. 10 HAADF-STEM images of the catalysts at different magnifications showing the presence of Pd sub-nanometric particles (yellow circles), Pd clusters (blue circles) and large Pd aggregates (red circles).

the prepared materials is summarized in Table 4. For comparison purposes, a homogeneous reaction was performed using the unsupported $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex with a Pd loading of 5 mol% under the same reaction conditions (entry 1). The AnPd/CNF catalyst prepared with EtOH exhibited the lowest catalytic performance with a selectivity to 1-heptadecene of 54 mol%, a yield of 0.5 mol% and a TON = 4 (entry 2). However, when the aprotic solvent DMF was used for $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex impregnation, the activity and selectivity were notably increased to TON = 18 and 87 mol%, respectively, reaching values close to the unsupported $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex catalysed reaction with a yield of 2.6 mol% (entry 3). This enhancement in the catalytic

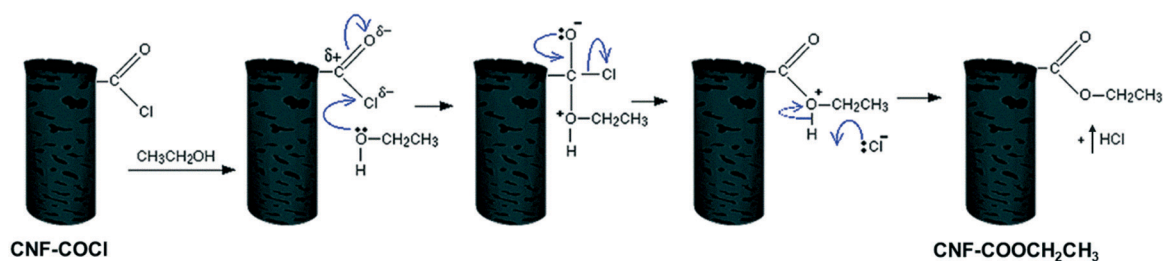
Table 3 Textural properties of the prepared materials

Sample	BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
		Total pore ^a	Micropore ^b
CNF-COCl support	104	0.476	1.18×10^{-3}
AnPd/CNF (EtOH)	87	0.484	6.40×10^{-4}
AnPd/CNF (DMF)	87	0.484	6.87×10^{-4}

^a Total pore volume at $p/p_0 > 0.989$. ^b Estimated from the *t*-plot method.

performance can be attributed to the high palladium dispersion in the AnPd/CNF (DMF) catalyst. Since the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex was more homogeneously dispersed in AnPd/CNF (DMF) than in the case of AnPd/CNF (EtOH) (Fig. 10), this catalyst may contain a higher number of active palladium atoms on the surface available to participate in the catalytic process.

Regarding the CNF-COCl support, it was observed that it does not have any catalytic activity for the decarbonylation reaction (entry 4). Aiming to improve the catalytic performance of the AnPd/CNF (DMF) catalyst in the decarbonylation of SA, the reaction temperature was varied from 110 °C to 220 °C. Both the yield and the catalyst activity were improved by increasing the reaction temperature, while the selectivity to 1-heptadecene ranged from 86 mol% to 92 mol%, without significant variations (entries 3, 5–8). A prominent enhancement in the yield and TON was registered at 140 °C, reaching values as high as 71 mol% and 484, respectively (entry 6), even much higher than those obtained during homogenous catalysis with the unsupported $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex at 110 °C (entry 1). A further increase of 35 °C in the reaction temperature caused only a slight increase of 11 units in the TON (entry 7). However, when the temperature was raised to 220 °C, the yield and the TON were decreased to 61 mol% and 423 (entry 8). This can be due to thermal degradation of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex or formation of off-cycle species that reduce the AnPd/CNF (DMF) catalyst activity.^{62,63} In order to elucidate the catalytic activity of the Pd aggregates observed in the catalysts, the decarbonylation reaction was carried out at 180 °C using a previously reported heterogeneous catalyst composed of 0.6 wt% Pd nanoparticles of around 2.5 nm supported on carboxylated CNF-COOH (Fig. S6†).⁶⁴ The prepared 0.6% Pd/CNF catalyst exhibited an extremely low yield of 7.8 mol%



Scheme 5 Blocking of the acyl chloride groups by a nucleophilic addition/elimination reaction with EtOH.



Table 4 Comparison among the palladium-based catalytic systems for the decarbonylation of stearic acid to 1-heptadecene used in this work and some similar ones reported in the literature

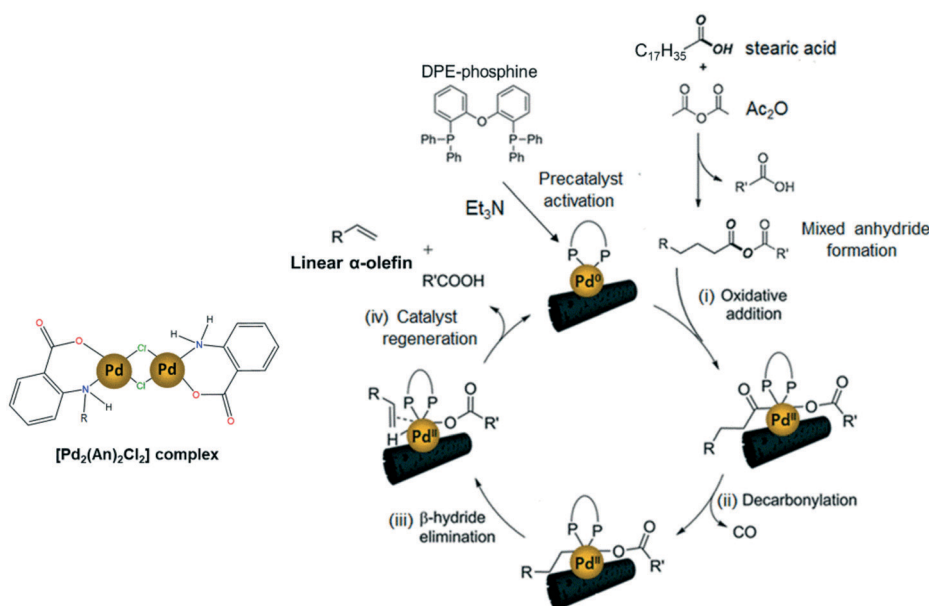
Entry	Palladium catalyst	Catalytic system	Pd loading ^a (mol%)	T (°C)	Yield ^b (mol%)	1-hept select. ^b (mol%)	TON	TOF ^c (h ⁻¹)	Ref.
1	[Pd ₂ (An) ₂ Cl ₂] complex	Homogeneous precatalyst	5.00	110	90	97	18	1.0	This work ^d
2	AnPd/CNF (EtOH)	Homogeneous precatalyst supported on CNFs	0.14	110	0.5	54	4	0.2	This work ^d
3	AnPd/CNF (DMF)	Homogeneous precatalyst supported on CNFs	0.14	110	2.6	87	18	1.0	This work ^d
4	CNF-COCl support	—	0	110	0.1	75	0	0	This work ^d
5	AnPd/CNF (DMF)	Homogeneous precatalyst supported on CNFs	0.14	125	3.4	86	23	1.3	This work ^d
6	AnPd/CNF (DMF)	Homogeneous precatalyst supported on CNFs	0.14	140	71	90	484	26.9	This work ^d
7	AnPd/CNF (DMF)	Homogeneous precatalyst supported on CNFs	0.14	180	72	92	495	27.5	This work ^d
8	AnPd/CNF (DMF)	Homogeneous precatalyst supported on CNFs	0.14	220	61	89	423	23.5	This work ^d
9	0.6% Pd/CNF	Heterogeneous catalyst	0.06	180	7.8	84	112	6.2	This work ^c
10	PdCl ₂	Homogeneous catalyst	1.79	110	100	97	ND ^e	ND ^e	Le Nôtre, <i>et al.</i> ^{d9}
11	PdCl ₂ (triphenylphosphine) ₂	Homogeneous catalyst	0.05	132	67 ^f	89 ^f	1338	446	Liu, <i>et al.</i> ^{g5}
12	Pd-(Cinnamyl)Cl(DPEPhos)	Homogeneous precatalyst	0.50	110	88 ^f	99 ^f	176	11.7	Chatterjee, <i>et al.</i> ^{h62}
13	10% Pd/C	Heterogeneous catalyst	1.00	250	70 ^f	98 ^f	70	280	Chatterjee and Jensen ⁱ¹⁴

^a Calculated by eqn (1). ^b Determined as the average of two experiments by GC-MS spectroscopy. ^c Turnover frequency (TOF) = TON/reaction time (h). ^d Conditions: 1 mmol SA, 2 mmol Ac₂O, 4 mL DMPU, 0.09 mmol DPE-phosphine (9 mol%), 1 mmol Et₃N (1 equiv.), 18 h reaction time, 4.5 mL reaction volume. ^e ND: not determined. ^f Determined by ¹H NMR using methyl benzoate as an internal standard. ^g Conditions: 20 mmol SA, 6 portions of Ac₂O 1 + 0.14 + 0.12 + 0.10 + 0.09 + 0.08 equiv. added every 30 min, Xantphos (0.06 mol%), (*t*-Bu)₂biphenol (0.5 mol%), successive distillation of AcOH, 3 h reaction time. ^h Conditions: 1 mmol SA, 2 mmol Ac₂O, 2 mL DMPU, 0.09 mmol Et₃N (9 mol%), 15 h reaction time. ⁱ Conditions: 1 mmol SA, 1 mmol Ac₂O, 2 mL DMPU, 0.1 mmol DPE-phosphine (10 mol%), 15 min reaction time.

(entry 9) when compared with the supported AnPd/CNF (DMF) catalyst (72 mol% SA conversion yield) under the same reaction conditions (entry 7). This result demonstrates that Pd(0) nanoparticles have a low contribution to the catalytic

process while the dispersed [Pd₂An₂Cl₂] complex is the most active phase responsible for the decarbonylation reaction.

In a similar homogeneous PdCl₂(triphenylphosphine)₂ catalysed decarbonylation reaction, Liu and co-workers⁵

**Scheme 6** Possible reaction mechanism of the AnPd/CNF-catalyzed decarbonylation of stearic acid to linear α -olefins (scheme adapted).^{14,58}

achieved a surprising TON = 1338 under a very low Pd loading (0.05 mol%), with close values of yield and selectivity (entry 11). Nevertheless, in order to promote the reactivity and to ensure the α -selectivity, this reaction required acidic additives like (*t*-Bu)₄biphenol and a portionwise addition of Ac₂O every 30 min with sequential distillation of the formed AcOH, making the process certainly laborious.

On the other hand, the extraordinary performance of the AnPd/CNF (DMF) catalyst developed in this work is an interesting achievement since the decarbonylation reaction was performed under relatively mild operation conditions (atmospheric pressure and 140 °C) with a very low Pd loading in solution (0.14 mol%). For instance, this catalyst attained an activity (TON = 484, TOF = 26.9) almost three times higher than a homogeneous precatalyst comprising Pd-(cinnamyl)Cl (DPEPhos) (entry 12). Even more, when compared with a heterogeneous 10 wt% Pd/C catalyst, evaluated using the same reaction strategy and reactants, we could obtain a superior TON = 484, with similar values of yield and α -selectivity using an 85 mol% lower palladium loading in solution (entry 13). This result highlights the exceptional catalytic performance of such catalysts containing the active phase in a subnanometric dispersion state, compared to conventional homogeneous and heterogeneous catalysts.

The widely accepted reaction mechanism for fatty acid decarbonylation to linear α -olefins *via* palladium-based catalysts is depicted in Scheme 6.^{4,14,62} The reaction is presumed to start with the formation of a mixed anhydride between the carboxylic group of the fatty acid and the sacrificial anhydride (Ac₂O). This mixed anhydride facilitates the oxidation of the active Pd(0) centres by oxidative addition, giving Pd(II) carboxylate species (i). Next, the carboxylate ligand undergoes decarbonylation to generate alkylpalladium-(II) releasing carbon monoxide (ii). Finally, the catalytic cycle is completed by the β -hydride elimination of the alkyl ligand to deliver the olefin product (iii) and the subsequent regeneration of the active Pd(0) catalyst (iv). In this work, the impregnated [Pd₂(An)₂Cl₂] complex is thought to act as a precatalyst, which is activated into the active Pd(0) species responsible for initiating the decarbonylation reaction, by triethylamine and DPE-phosphine serving as a promoter and stabilizing agent, respectively.^{62,65,66} However, a more detailed study must be conducted to address the activation of the [Pd₂(An)₂Cl₂] complex during the first stage of the decarbonylation catalytic cycle.

Catalyst recyclability and post-mortem characterization

In order to determine the stability and utilization efficiency of the catalysts developed in this work, AnPd/CNF (DMF) was selected for leaching and recyclability studies due to its high catalytic performance. The catalyst was separated from the liquid product by centrifugation at 9500 rpm for 2 h at 20 °C, resulting in a recovery efficiency of about 80% with respect to the initial amount of catalyst incorporated. The recovered catalyst was evaluated again for the SA decarbonylation reaction at 140 °C. Table 5 summarizes the performance of the AnPd/CNF-DI (DMF) catalyst after four reutilization tests.

The yield was maintained up to the 3rd cycle (*ca.* 17%) although an 18% yield decrease was observed after the 4th cycle involving a TON decrease from 129 (TOF = 7.2 h⁻¹) to 86.9 (TOF = 4.8 h⁻¹). Interestingly, the selectivity to 1-heptadecene was maintained at *ca.* 90 mol% in all cycles. It is important to point out that, aiming to facilitate the recovery of the catalyst, the amount of reactants in the recyclability tests was 4-fold scaled regarding the standard experiments summarized in Table 4. However, although the reaction was scaled up, the molar proportion of each component was retained and the yield of the fresh catalyst in the first cycle of the recycling tests (cycle 1, Table 5) was about 1/4 of that of the standard test (entry 6, Table 4), under the same operating conditions (140 °C, 18 h). This fact may be tentatively assigned to diffusion problems due to the limited dimensions of the reaction tube. Temperature gradients along the reactor cannot be discarded. More efforts should be done in order to improve the reaction in larger-scale reactors, although the results presented herein evidence the high stability of the catalyst.

The heterogeneity of the catalytic system was evaluated by measuring the leaching of Pd species from the recovered AnPd/CNF (DMF) catalyst after the first reutilization cycle. Table 6 summarizes the chemical composition of the AnPd/CNF (DMF) catalyst before and after the decarbonylation reaction. ICP-OES analysis revealed the great stability of the [Pd₂(An)₂Cl₂] complex anchored to the CNF-COCl support. After the reaction, the AnPd/CNF (DMF) catalyst only lost 0.2 wt% of the palladium active phase (13% from the starting catalyst), which is similar to a highly stable Rh(I) complex supported over carbon black.³⁶ EA and XPS analyses show that the N and Cl atomic percentages of the catalyst were decreased upon reaction, while the palladium surface content

Table 5 Recyclability test of the AnPd/CNF-DI (DMF) catalyst for the SA decarbonylation reaction at 140 °C

Entry	AnPd/CNF-DI (DMF) catalyst	Yield (mol%)	1-Hept select. (mol%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	Cycle 1: fresh catalyst	16.8	92	129	7.2
2	Cycle 2: recovered catalyst	17.0	90	129	7.2
3	Cycle 3: recovered catalyst	17.3	92	131	7.3
4	Cycle 4: recovered catalyst	12.0	90	87	4.8

Conditions: 40 mg AnPd/CNF catalyst (1.5 wt% Pd), 4 mmol stearic acid, 8 mmol Ac₂O, 16 mL DMPU, 0.36 mmol DPE-phosphine, 4 mmol Et₃N, final volume of reaction = 18 mL. 18 h reaction time, 140 °C.



Table 6 Chemical analysis of the AnPd/CNF (DMF) catalyst before and after the reaction

Sample	Elemental analysis (wt%)			ICP-OES (wt%)	XPS (at%)				
	% C	% H	% N	% Pd	% C	% O	% N	% Cl	% Pd
Fresh AnPd/CNF (DMF)	92.8	0.5	0.9	1.50	88.6	8.4	1.2	1.4	0.4
Used AnPd/CNF (DMF)	92.3	0.3	0.6	1.30	85.1	11.5	0.5	0.5	1.3

was increased from 0.4 to 1.3 at%. This surface Pd enrichment was related to a slight lift-off of anthranilate ligand moieties in the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex during the reaction, leaving some non-coordinated palladium sites exposed on the catalyst surface. This is consistent with the Pd(0) signal appearing at ~ 334.1 eV in the Pd 3d XPS spectrum of the AnPd/CNF (DMF) catalyst after use (Fig. 11). The fact that the catalyst remains stable after this modification can be attributed to the stabilizing effect of DPE-phosphine (Scheme 6), which is thought to bind to the metal throughout the catalytic cycle, acting as a protective barrier which prevents catalyst deactivation. This stabilizing effect has been observed in similar palladium catalysts for decarbonylative dehydration of fatty acids.^{14,62}

Regarding the crystalline phases, no significant differences were observed between the XRD patterns of the AnPd/CNF (DMF) catalyst before and after the decarbonylation reaction (Fig. 12). Both diffraction peaks derived from the graphitic carbon structure of the CNF-COCl support and those of the face-centred cubic crystal structure of Pd(0) were still present in the spent catalyst. Nonetheless,

after the reaction a moderate increase from 12.1 nm to 13.4 nm was observed in the Pd crystallite size calculated by applying Rietveld analysis (LVol-IB, TOPAS® software). This result supports the idea that some non-coordinated Pd sites could be aggregated after partial leaching of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex, as previously noticed in the XPS analysis (Fig. 11).

Similarly, the Raman spectrum of the AnPd/CNF (DMF) catalyst was preserved upon the decarbonylation reaction, and only a slight decrease in the I_D/I_G ratio from 1.13 to 1.02 was recorded (Fig. 13). The reduction in the I_D/I_G ratio implies a decrease in the defect degree of the carbonaceous structure of the catalyst support. Considering the mild reaction conditions used during SA decarbonylation and that the graphitization of the CNF support was not largely affected (Fig. 12), it can be inferred that this slight reduction in the I_D/I_G ratio was caused by a decrease in the functionalization degree after the leaching of the $[\text{Pd}_2(\text{An})_2\text{Cl}_2]$ complex.^{60,61}

Further information about the chemical bonds in the AnPd/CNF (DMF) catalyst was obtained by FTIR spectroscopy (Fig. 14). In order to compare the relative content of functional groups in the catalysts and considering that the graphitic carbon structure of the CNF support was preserved upon the reaction (Fig. 12 and 13), the signals were normalized to obtain C=C equal transmittance (1582 cm^{-1}). Upon the decarbonylation reaction, the intensity of the peak centred at 3500 cm^{-1} (related to $\nu(\text{O-H})$ and $\nu(\text{N-H})$ vibrations) was decreased, while those of the two peaks centred at 2921 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} (ascribed to the $\nu(\text{C-H})$ vibrations) were increased. Moreover, a notable increase in the intensity of the COOH peak was observed at 1380 cm^{-1} . These results suggest the transformation of the amide

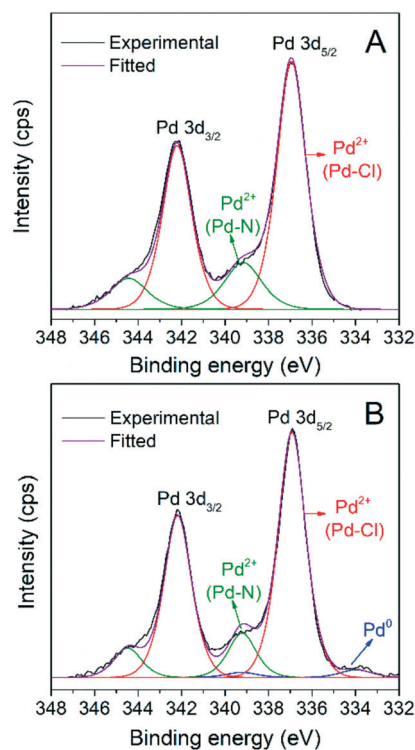


Fig. 11 Pd 3d XPS spectra of the AnPd/CNF (DMF) catalyst (A) before and (B) after the decarbonylation reaction.

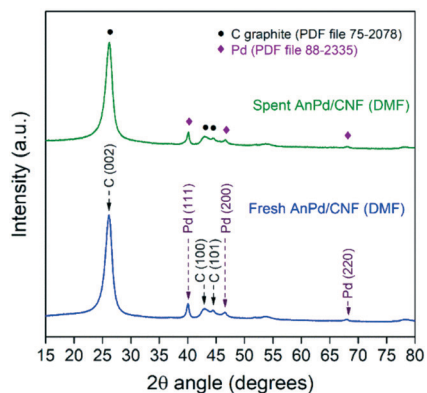


Fig. 12 Powder XRD patterns of the AnPd/CNF (DMF) catalyst before and after the decarbonylation reaction.



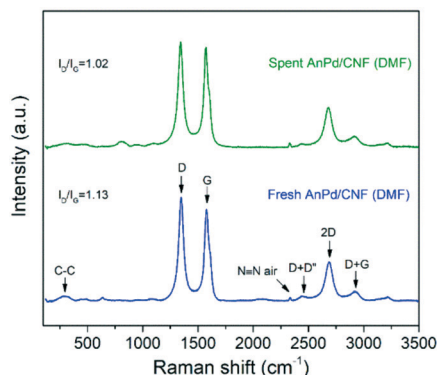


Fig. 13 Raman spectra of the AnPd/CNF (DMF) catalyst before and after the decarbonylation reaction.

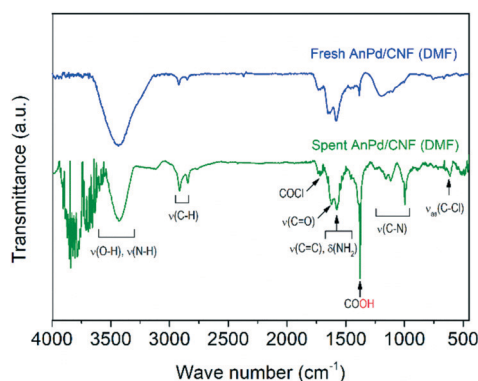


Fig. 14 FTIR spectra of the AnPd/CNF (DMF) catalyst before and after the decarbonylation reaction.

anchoring sites $-C(O)NHR$ of the catalyst support into $-COOH$ groups as a result of $[Pd_2(An)_2Cl_2]$ complex leaching.

On the other hand, the $\nu(C-N)$ peak at 1195 cm^{-1} suffered a splitting into three different peaks centred at 1155 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} . This splitting in the $\nu(C-N)$ vibration can be related to a change in the electronegativity of the bonding neighbourhood during the decarbonylation reaction, in which the closely overlapped bands provide different relative intensity contributions.⁶⁷ Particularly, the FTIR spectrum of the spent AnPd/CNF (DMF) catalyst shows the generation of several peaks in the region $3500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. According to Hookes' law, these groups should be related to strongly bonded small atoms. The creation of such strongly bonded functionalities has a high degree of uncertainty; however, they might appear due to adsorption of new functional groups from the remaining product moieties on the catalyst surface during the reaction.

Conclusions

In this work, a di- μ -chloro-bis[palladium(II) anthranilate] complex was successfully synthesized and highly dispersed over acyl chlorinated CNFs by incipient wetness impregnation with different solvents. The use of EtOH as an

impregnation solvent decreased the palladium dispersion on the AnPd/CNF (EtOH) catalyst, resulting in a material with large naked areas and bulky palladium aggregates. This fact was attributed to the ability of EtOH to displace the anthranilate ligand from the Pd centre and occupy the chlorine anchor sites on the functionalized CNF-COCl support. Consequently, this material exhibited a low catalytic activity for the selective decarbonylation of stearic acid to 1-heptadecene. In contrast, the use of DMF as an impregnation solvent allowed a better dispersion of the palladium species and, therefore, the AnPd/CNF (DMF) catalyst exhibited a better catalytic performance with a selectivity to 1-heptadecene of 87 mol%, a yield of 2.6 mol% and a TON = 18 at $110\text{ }^\circ\text{C}$.

Interestingly, the increase of the reaction temperature up to $140\text{ }^\circ\text{C}$ resulted in a prominent enhancement of the AnPd/CNF (DMF) catalyst activity without a decrease in α -selectivity. The best catalytic performance (90 mol% selectivity, 71 mol% SA conversion, and TON = 484) was achieved when operating the decarbonylation reaction at $140\text{ }^\circ\text{C}$ with a very low palladium loading in solution (0.14 mol%). The post-mortem catalyst characterization and the recyclability tests evidenced the high stability of the catalyst. The mild reaction conditions used in this work and the high activity of the developed catalyst represent a step forward for energy and cost savings in the sustainable transformation of fatty acids into valuable chemicals such as linear α -olefins.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support from FEDER and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) (ENE2017-83854-R). EO acknowledges MINECO for her PhD grant under the frame of the aforementioned project. The authors gratefully acknowledge "Laboratorio de Microscopías Avanzadas" at "Instituto de Nanociencia de Aragón-Universidad de Zaragoza" for offering access to their microscope and expertise. W. Henao acknowledges the financial support from the grant sponsored by Fundación Carolina (Madrid, Spain) and the University of Zaragoza. We acknowledge support of the publication fee by the CSIC Open Access Publication Support Initiative through its Unit of Information Resources for Research (URICI).

References

- 1 C. P. Nicholas, *Appl. Catal., A*, 2017, **543**, 82–97.
- 2 G. P. Belov and P. E. Matkovsky, *Pet. Chem.*, 2010, **50**(4), 283–289.
- 3 A. Chatterjee, S. H. H. Eliasson and V. R. Jensen, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**(6), 1487–1499.
- 4 X. Zhang, F. Jordan and M. Szostak, *Org. Chem. Front.*, 2018, **5**(16), 2515–2521.



- 5 Y. Liu, K. E. Kim, M. B. Herbert, A. Fedorov, R. H. Grubbs and B. M. Stoltz, *Adv. Synth. Catal.*, 2014, **356**(1), 130–136.
- 6 J. A. Miller, J. A. Nelson and M. P. Byrne, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**(1), 18–20.
- 7 G. A. Kraus and S. Riley, *Synthesis*, 2012, **44**(19), 3003–3005.
- 8 L. J. Gooßen and N. Rodríguez, *Chem. Commun.*, 2004, 724–725.
- 9 J. Le Nôtre, E. L. Scott, M. C. Franssen and J. P. Sanders, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**(29), 3712–3715.
- 10 J. A. Lopez-Ruiz, H. N. Pham, A. K. Datye and R. J. Davis, *Appl. Catal., A*, 2015, **504**, 295–307.
- 11 J. A. Lopez-Ruiz and R. J. Davis, *Green Chem.*, 2014, **16**(2), 683–694.
- 12 R. Stern and G. Hillion, *U.S. Pat. Appl.*, 4554397A, 1985.
- 13 D. Wang, S. H. Hakim, D. M. Alonso and J. A. Dumesic, *Chem. Commun.*, 2013, **49**(63), 7040–7042.
- 14 A. Chatterjee and V. R. Jensen, *ACS Catal.*, 2017, **7**(4), 2543–2547.
- 15 L. Liu and A. Corma, *Chem. Rev.*, 2018, **118**(10), 4981–5079.
- 16 B. C. Gates, M. Flytzani-Stephanopoulos, D. A. Dixon and A. Katz, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**(19), 4259–4275.
- 17 J. Liu, *ACS Catal.*, 2016, **7**(1), 34–59.
- 18 F. Chen, X. Jiang, L. Zhang, R. Lang and B. Qiao, *Chin. J. Catal.*, 2018, **39**(5), 893–898.
- 19 X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge and M. Beller, *Nat. Catal.*, 2018, **1**(6), 385.
- 20 C. Zhang, L. Chen, H. Cheng, X. Zhu and Z. Qi, *Catal. Today*, 2016, **276**, 55–61.
- 21 Z. W. Chen, L. X. Chen, C. C. Yang and Q. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(8), 3492–3515.
- 22 D. I. Kochubey, V. V. Chesnokov and S. E. Malykhin, *Carbon*, 2012, **50**(8), 2782–2787.
- 23 D. A. Bulushev, M. Zacharska, A. S. Lisitsyn, O. Y. Podyacheva, F. S. Hage, Q. M. Ramasse, U. Bangert and L. G. Bulusheva, *ACS Catal.*, 2016, **6**(6), 3442–3451.
- 24 Q. Cheng, L. Yang, L. Zou, Z. Zou, C. Chen, Z. Hu and H. Yang, *ACS Catal.*, 2017, **7**(10), 6864–6871.
- 25 C. Rivera-Cárcamo and P. Serp, *ChemCatChem*, 2018, **10**(22), 5058–5091.
- 26 S. Eskandari, G. Tate, N. Leaphart and J. R. Regalbuto, Nanoparticle synthesis via electrostatic adsorption using incipient wetness impregnation, *ACS Catal.*, 2018, **8**(10), 383.
- 27 Y. Elkasabi, Q. Liu, G. Choi, Y. Strahan, A. A. Boateng and J. R. Regalbuto, Bio-Oil Hydrodeoxygenation Catalysts Produced Using Strong Electrostatic Adsorption, *Fuel*, 2017, **207**, 510.
- 28 L. D'Souza, L. Jiao, J. R. Regalbuto, J. T. Miller and A. J. Kropf, Preparation of silica-and carbon-supported cobalt by electrostatic adsorption of Co(III) hexaamines, *J. Catal.*, 2007, **248**(2), 165–174.
- 29 P. Serp and E. Castillejos, *ChemCatChem*, 2010, **2**(1), 41–47.
- 30 E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda and E. Soriano, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**(5), 1265–1291.
- 31 M. R. Axet, J. Durand, M. Gouygou and P. Serp, *Adv. Organomet. Chem.*, 2019, **71**, 53–174.
- 32 H. Li, H. X. Zhang, X. L. Yan, B. S. Xu and J. J. Guo, *New Carbon Mater.*, 2018, **33**(1), 1–11.
- 33 J. H. Bitter, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(35), 7312–7321.
- 34 K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy and M. L. Simpson, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(6), 3.
- 35 J. Li, M. J. Vergne, E. D. Mowles, W. H. Zhong, D. M. Hercules and C. M. Lukehart, *Carbon*, 2005, **43**(14), 2883–2893.
- 36 A. A. Tregubov, D. B. Walker, K. Q. Vuong, J. J. Gooding and B. A. Messerle, *Dalton Trans.*, 2015, **44**(17), 7917–7926.
- 37 C. C. Gheorghiu, B. F. Machado, C. S. M. de Lecea, M. Gouygou, M. C. Román-Martínez and P. Serp, *Dalton Trans.*, 2014, **43**(20), 7455–7463.
- 38 E. Ochoa, D. Torres, R. Moreira, J. L. Pinilla and I. Suelves, *Appl. Catal., B*, 2018, **239**, 463–474.
- 39 F. Q. Yang, K. Feng, J. Zhao and S. P. Li, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2009, **49**(5), 1172–1178.
- 40 P. K. Santra and P. Sagar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **197**(1–2), 37–50.
- 41 M. Samsonowicz, T. Hrynaszkiewicz, R. Świsłocka, E. Regulska and W. Lewandowski, *J. Mol. Struct.*, 2005, **744**, 345–352.
- 42 T. G. Ros, M. K. Van Der Lee, A. J. Van Dillen, J. W. Geus and D. C. Koningsberger, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **186**(1–2), 13–24.
- 43 J. Kalemkiwicz, M. Kosińska and L. Zapała, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **348**, 25–53.
- 44 K. Nakamoto, *Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New York, 5th edn, 1997.
- 45 A. F. Borowski and D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron*, 1993, **12**(14), 1757–1765.
- 46 J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sink and B. R. Mitchell, *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**(8), 1367–1378.
- 47 V. Susindran, S. Athimoolam and S. A. Bahadur, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2012, **4**(10), 4628–4636.
- 48 R. Besnard, J. Cambedouzou, G. Arrachart, X. F. Le Goff and S. Pellet-Rostaing, *RSC Adv.*, 2015, **5**(95), 77619–77628.
- 49 G. Wang, X. Yu, X. Cao, H. Li and Z. Zhang, *J. Raman Spectrosc.*, 2000, **31**(12), 1051–1055.
- 50 N. Trendafilova, I. Georgieva, G. Bauer, S. Varbanov and N. Dodoff, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1997, **53**(6), 819–828.
- 51 G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, 2004.
- 52 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1992.
- 53 L. Arroyo-Ramí, R. Montano-Serrano, R. G. Raptis and C. R. Cabrera, *J. Nanotechnol.*, 2009, 971423.
- 54 G. Kumar, J. R. Blackburn, R. G. Albridge, W. E. Moddeman and M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**(2), 296–300.
- 55 M. Hasik, A. Bernasik, A. Drelinkiewicz, K. Kowalski, E. Wenda and J. Camra, *Surf. Sci.*, 2002, **507**, 916–921.
- 56 P. Kavitha and K. L. Reddy, *Arabian J. Chem.*, 2016, **9**(5), 640–648.
- 57 R. Moreira, E. Ochoa, J. L. Pinilla, A. Portugal and I. Suelves, *Catalysts*, 2018, **8**(4), 127.
- 58 R. Afshari, S. Mazinani and M. Abdouss, *Nano*, 2015, **10**(01), 1550010.



- 59 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio, *Phys. Rep.*, 2005, **409**(2), 47–99.
- 60 K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter and D. H. Fairbrother, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**(3), 1003–1014.
- 61 J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke and A. Hirsch, *Nat. Chem.*, 2011, **3**(4), 279.
- 62 A. Chatterjee, S. H. Hopen Eliasson, K. W. Törnroos and V. R. Jensen, *ACS Catal.*, 2016, **6**(11), 7784–7789.
- 63 P. G. Gildner and T. J. Colacot, *Organometallics*, 2015, **34**(23), 5497–5508.
- 64 E. Frecha, D. Torres, A. Pueyo, I. Suelves and J. L. Pinilla, *Appl. Catal., A*, 2019, **585**, 117182.
- 65 J. Muzart, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **308**(1–2), 15–24.
- 66 P. R. Melvin, D. Balcells, N. Hazari and A. Nova, *ACS Catal.*, 2015, **5**(9), 5596–5606.
- 67 S. R. Ryu, I. Noda and Y. M. Jung, *Appl. Spectrosc.*, 2010, **64**(9), 1017–1021.

