

**RECUPERACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS DEL PROCESO DE
HIDROTRATAMIENTO PARA SU EMPLEO EN REACCIONES DE
VALORIZACIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES POR HIDRODESOXIGENACIÓN DE
GUAYACOL**

**MÓNICA MARCELA MUÑOZ SALINAS
EDWAR YORLEY QUINTERO RUIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**RECUPERACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS DEL PROCESO DE
HIDROTRATAMIENTO PARA SU EMPLEO EN REACCIONES DE
VALORIZACIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES POR HIDRODESOXIGENACIÓN DE
GUAYACOL**

**MÓNICA MARCELA MUÑOZ SALINAS
EDWAR YORLEY QUINTERO RUIZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico**

Director

**VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO
Ph.D. en Ingeniería Química**

Codirector

**LISETH JOHANA DUARTE CORREA
Ingeniera Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

A Dios, por darme la fortaleza y sabiduría de concluir mi carrera profesional y por ayudarme a vencer los retos y dificultades que se presentaron en el camino.

A mis padres por su incondicional apoyo, en especial a mi madre María Ruiz que siempre está ahí en todo momento y me aconseja a seguir en pie en lo que me proponga. Este logro es de ella también.

¡La Victoria es para aquellos que luchan con fe!

Edwar.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación fue realizado en el marco del proyecto específico de cooperación No. 5219040 establecido entre la Universidad Industrial de Santander y el Instituto Colombiano del petróleo.

A la Universidad Industrial de Santander y al cuerpo docente de la Escuela de Ingeniería Química, quienes aportaron parte de su conocimiento y experiencia en nuestra formación como Ingenieros.

A nuestro director Víctor Baldovino, por brindarnos la oportunidad de realizar este trabajo de grado y ser miembros del CICAT.

A nuestra tutora Liseth Duarte, quien a pesar de su poco tiempo disponible nos orientó y ayudó en la realización del proyecto.

Al ingeniero Raúl Redondo, con quien se formó una buena amistad, nos aportó parte de su tiempo y conocimiento en la realización del proyecto, y así mismo, nos tuvo mucha paciencia al momento que nos surgiera alguna duda.

Y en general, a los compañeros del CICAT quienes contribuyeron parte de su experiencia y nos brindaron su amistad para llevar un ambiente de trabajo agradable, entretenido y dinámico.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	14
1. PARTE EXPERIMENTAL	19
1.1 PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR GASTADO	19
1.2 RECUPERACIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO.....	19
1.2.1 Regeneración.....	19
1.2.2 Reactivación	20
1.3 DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y POROSIDAD DE LOS MATERIALES	20
1.4 ENSAYOS CATALITICOS	21
1.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS.....	23
2. RESULTADOS.....	25
2.1 PROPIEDADES TEXTURALES.....	25
2.2 RESULTADOS CATALITICOS	29
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	34
3.1 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LA HDO DE GUAYACOL.....	34
3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA HDO DE GUAYACOL.....	34
4. CONCLUSIONES	36
BIBLIOGRAFIA.....	37
ANEXOS	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades texturales del catalizador calcinado bajo flujo de aire	25
Tabla 2. Propiedades texturales del catalizador calcinado en horno estático.....	26

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción de HDO de guayacol con catalizadores de HDT.	17
Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para un catalizador calcinado a 500°C en horno estático y tamaños de partícula: (A) <180 µm y (B) 180-300 µm.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para un catalizador calcinado en flujo de aire, tamaño de partícula <180 µm y temperatura de calcinación: (A) 500°C y (B) 800°C.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4. Curva de conversión de guayacol y rendimiento de los productos en función del tiempo para un catalizador calcinado a 500°C en horno estático y tamaño de partícula: (A) 180-300 µm y (B) <180 µm.....	30
Figura 5. Curva de conversión de guayacol y rendimiento de los productos en función del tiempo para un catalizador de tamaño <180 µm y calcinado bajo flujo de aire en dos temperaturas: (A) 500°C y (B) 800°C.	32
Figura 6. Distribución de productos de reacción a isoconversión de guayacol (conversión del 10%). Temperatura de calcinación: 500°C y ambos tamaños de partícula.	33

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
Anexo A. Porcentaje promedio de coque removido.	41
Anexo B. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	42
Anexo C. Cromatograma representativo de los productos de HDO de guayacol. .	44
Anexo D. Curvas de calibración del método de cromatografía.	47
Anexo E. Tablas de resultados de las reacciones de HDO de guayacol.	48

RESUMEN

TITULO: RECUPERACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO PARA SU EMPLEO EN REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES POR HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAYACOL.*

AUTORES: Mónica Marcela Muñoz Salinas, Edwar Yorley Quintero Ruiz.**

PALABRAS CLAVE: bioaceites, hidrodeseoxigenación, guayacol, regeneración catalítica, catalizadores de hidroprocesamiento gastados.

DESCRIPCION: Los catalizadores usados industrialmente en el proceso de hidrotratamiento, son considerados como un problema ambiental debido a los grandes volúmenes de catalizador gastado que se generan. Estos catalizadores gastados están compuestos por impurezas metálicas y depósitos de coque. Actualmente se ha evidenciado un mayor interés en buscar procesos alternativos de reciclaje y reuso de estos catalizadores y así disminuir el impacto ambiental. En este trabajo se evaluó el uso de catalizadores gastados regenerados en reacciones de valorización de bioaceites. El proceso de regeneración del catalizador NiMo/γ-Al₂O₃ gastado consistió en un tratamiento térmico usando como variables específicas: el tamaño de partícula (<180 μm y 180-300 μm) y la temperatura de calcinación (500°C y 800°C). Las muestras se calcinaron en horno estático y bajo flujo de aire. Una vez regenerado el catalizador, se evaluó su actividad mediante reacciones de hidrodeseoxigenación de guayacol y se estudiaron sus propiedades texturales mediante el análisis de isothermas de adsorción-desorción de N₂. La evaluación catalítica se realizó en un reactor *batch* Parr Instruments, a 250°C, presión de H₂ de 6,9 MPa y agitación de 750 rpm. El análisis de los productos de reacción se realizó por cromatografía de gases. Los resultados evidenciaron una actividad catalítica (14%) y rendimiento hacia la formación de catecol, seguido de fenol en los catalizadores calcinados a 500°C; mientras que la baja actividad observada en los catalizadores calcinados a 800°C sugiere que hay una posible sinterización de su fase activa.

*Trabajo de grado.

**Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Prof. Asistente. Codirector: Liseth Johana Duarte Correa, Ingeniera Química.

ABSTRACT

TITLE: RECOVERY OF SPENT CATALYSTS ON THE HYDROTREATING PROCESS FOR USE IN REACTIONS OF VALUATION OF BIO-OILS BY HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL.*

AUTHORS: Mónica Marcela Muñoz Salinas, Edwar Yorley Quintero Ruiz **

KEY WORDS: bio-oils, hydrodeoxygenation, guaiacol, catalytic regeneration, spent hydroprocessing catalysts.

DESCRIPTION: The industrial catalysts used in the hydrotreating process are considered as an environmental problem due to the large volumes of spent catalyst generated. These spent catalysts is composed by metallic impurities and coke deposits. Nowadays, there has been a growing interest in seeking alternative recycling and reuse processes for these catalysts, thus reduce the environmental impact. In this work, the use of regenerated spent catalysts in bio-oil valorization reactions was evaluated. The regeneration process of the spent NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst consisted of a thermal treatment using as specific variables: the particle size (<180 μm and 180-300 μm) and the calcination temperature (500°C and 800°C). The catalyst samples were calcined in static oven and under air flow. Once the catalyst was regenerated, its activity during guaiacol hydrodeoxygenation reactions was evaluated and it's textural properties were studied using N₂ adsorption-desorption isotherms. The catalytic evaluation was carried out in a Parr Instruments batch reactor, at 250°C, H₂ pressure of 6.9 MPa and agitation of 750 rpm. The analysis of the reaction products was carried out by gas chromatography. The results showed a catalytic activity (14%) and yield towards catechol formation followed by phenol, in the catalysts calcined at 500 ° C; while the low activity observed in catalysts calcined at 800°C suggests that there is possible the sintering of it's active phase.

* Work Degree.

**Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Prof. Assitant Co-director: Liseth Johana Duarte Correa, Ingeniera Química.

INTRODUCCION

Los materiales catalíticos juegan un papel fundamental en la refinación del petróleo. Entre los diferentes tipos de catalizadores, se encuentran los de hidrotratamiento (HDT) que generalmente están conformados por un soporte como gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cual tiene notables ventajas por su estabilidad térmica y alta área superficial; y una fase activa de sulfuro de molibdeno promovidos por cobalto o níquel. Durante el hidroprocesamiento, los catalizadores se contaminan con impurezas como azufre, vanadio, níquel y depósitos carbonosos (coque) en la superficie del catalizador^{1 2}. Además, se ha encontrado que existe una relación directamente proporcional entre la acidez de la alúmina y la formación de coque y compuestos pesados depositados en el catalizador por reacciones de HDT^{3 4}. A nivel industrial, la duración de un ciclo de uso de los catalizadores es entre 1 y 2 años. Al terminar su vida útil se les denomina “catalizadores gastados” y se deben retirar del proceso⁵. Estos catalizadores gastados son considerados como desechos peligrosos por la agencia de protección ambiental norteamericana (EPA)⁶.

En los últimos años, se ha evidenciado un aumento significativo en el volumen de catalizadores gastados de HDT. Se estima que la cantidad total de catalizadores

¹ CHIRANJEEVI, T., et al. Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, vol. 35, p. 610-617

² SATTERFIELD, Charles N. *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. 2 ed. McGraw-Hill, 1991, p. 254

³ LAURENT, Etienne y DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacol groups over sulfide CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: I. Catalytic reaction schemes. En: *Applied Catalysis A*. 1994, vol. 109, p. 77-96

⁴ LAURENT, Etienne y DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacol groups over sulfide CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. En: *Applied Catalysis A: General*. 1994, vol. 109, p. 97-115

⁵ BERREBI, G.; DUFRESNE, P.; JACQUIER, Y. Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology. *Resources, Conservation and Recycling*, 1994, vol. 10, no 1-2, p. 1-9

⁶ DUFRESNE, P. Hydroprocessing Catalysts Regeneration and Recycling. En: *Applied Catalysis A: General*, 322. 2007, p 67-75

gastados de hidroprocesamiento generados en todo el mundo está entre 150.000 y 170.000 t/año, con un aumento anual anticipado del 5% en el consumo de catalizador. Debido a estas cifras se ha puesto el mayor interés en la búsqueda de procesos de reciclaje y reúso de los materiales de catalizador de desecho tanto como sea posible para disminuir el impacto ambiental⁷.

Una de las tecnologías existentes para reusar los catalizadores gastados, es el tratamiento térmico, el cual consiste en calentar el catalizador gastado, ya sea en pellets o en forma de polvo, en un horno desde temperatura ambiente hasta temperatura suficientemente alta, donde se inicia la combustión de los depósitos nocivos carbonosos (coque) acumulados en la superficie del catalizador ⁸ ⁹. Los depósitos de coque se clasifican de acuerdo con su capacidad de ser removidos por combustión a 550°C; el coque suave puede ser eliminado por debajo de esta temperatura y por encima de ella pueden ser eliminados los compuestos carbonosos correspondientes al coque duro o refractario¹⁰. La fase activa del catalizador sufre cambios a medida que se remueve el coque depositado. Cuando se realiza combustión a temperaturas relativamente bajas, menores a 380°C, se produce la migración de los metales Mo y Ni hacia el centro del gránulo¹¹. La regeneración a temperaturas más altas, mayores a 560°C, se produce la migración del Ni y Mo hacia el exterior del gránulo¹². La regeneración por encima de 700°C conduce a la volatilización y pérdida de Mo que aumenta con la temperatura¹³. Por otra parte, y aunque son pocos los estudios que se han hecho para analizar y evaluar los efectos que tiene el tamaño de partícula sobre la actividad catalítica,

⁷ *Ibíd.*

⁸ BERREBI, G.; DUFRESNE, P.; JACQUIER, Y. *Op. Cit.*

⁹ GERHOLD, Clarence G.; MEKLER, Lev A. Regeneration of spent catalyst. U.S. Patent No 2,394,680, 12 Feb. 1946

¹⁰ TORRES-MANCERA, Pablo, et al. Characterization of spent and regenerated catalysts recovered from a residue hydrotreating bench-scale reactor. *Fuel*, 2015, vol. 149, p. 143-148

¹¹ TRIMM, D. L. Deactivation, regeneration and disposal of hydroprocessing catalysts. En *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, 1989. p. 41-60

¹² *Ibíd.*

¹³ *ibíd.*

Bond¹⁴ menciona que los reactivos interactúan en la superficie catalítica del sólido, por lo tanto, el efecto es mayor cuanto menor sea el tamaño de partícula o cuanto mayor sea el área interfacial de contacto.

Una vez el catalizador ha sido regenerado, sus sitios activos están libres de coque y sería posible emplearlos de nuevo en una reacción dada. De esta manera se podrían reutilizar los catalizadores regenerados de HDT en procesos de valorización de biomasa afines al HDT como la hidrodeshidrogenación (HDO). Este proceso es de particular interés ya que, hasta donde se sabe, no se han reportado estudios en la literatura que empleen catalizadores regenerados de HDT en la reacción.

En los estudios de HDO es común emplear moléculas modelo tales como el guayacol (2-metoxifenol). El guayacol es un compuesto representativo de los bioaceites porque posee en su estructura dos grupos funcionales oxigenados: *metoxi e hidroxil*¹⁵. El alto contenido de moléculas oxigenadas, le confiere a los bioaceites un bajo poder calorífico, alta acidez, alta viscosidad y baja estabilidad térmica. Por lo tanto, el proceso de HDO es necesario para el aprovechamiento de los bioaceites. Con la HDO se busca eliminar el oxígeno presente modificando las propiedades fisicoquímicas del bioaceite con el fin de convertirlos en hidrocarburos¹⁶.

Bui et al^{17 18} reportan dos mecanismos de reacción del guayacol. En el primero, el guayacol sufre una desmetilación (DME) para formar catecol mediante el

¹⁴ BOND, Geoffrey. The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis. En: Surface Science. 1985, vol. 156, p. 966-981

¹⁵ FURIMSKY, Edward. Catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalysis A: General, 2000, vol. 199, no 2, p. 147-190

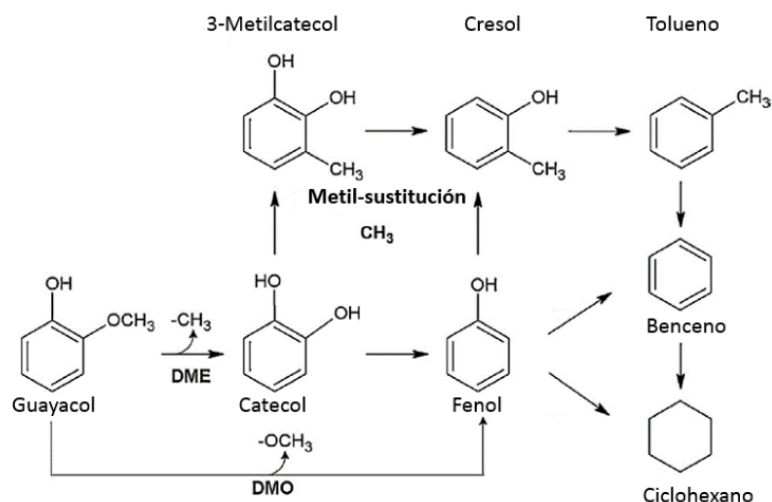
¹⁶ *Ibíd.*

¹⁷] BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011, vol. 101, p. 239-245

¹⁸ BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011, vol. 101, p. 246-255

rompimiento del enlace O-CH₃. En el segundo, el guayacol sufre una desmetoxilación (DMO) donde se elimina el radical metoxilo para formar fenol y metanol como subproducto. Ambas rutas podrían llevar a la eliminación del grupo hidroxilo del cresol y el fenol para producir tolueno, benceno y ciclohexano.

Figura 1. Esquema de reacción de HDO de guayacol con catalizadores de HDT.



Fuente: MORA, Iván D., et al. Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. En: Applied Catalysis A: General. 2014, vol. 474, p. 59-68

Los aceites de pirólisis contienen cantidades limitadas de azufre. Por lo cual, cuando se emplean catalizadores sulfurados se requeriría la adición de azufre durante el proceso para mantener la actividad catalítica, lo que no es deseable desde un punto de vista ambiental¹⁹. Por ende, una de las alternativas para activar los catalizadores y evitar contaminar la mezcla de reactivos, es activar el catalizador mediante reducción con H₂.

¹⁹ ARDIYANTI, A.R., et al. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2012, vol. 117-118, p. 105-117

En el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) se ha estudiado la HDO de bioaceites^{20 21}. En particular, Redondo²² reportó conversiones de guayacol cercanas al 100% empleando catalizadores metálicos reducidos con H₂. Por tanto, en este trabajo se decidió explorar el comportamiento de catalizadores gastados de HDT después de reducción, evitando así su sulfuración y la introducción de azufre en el alimento de reacción. El catalizador empleado fue NiMo/Al₂O₃ recuperado después de su uso en una refinería colombiana durante un ciclo de hidrotratamiento que duró aproximadamente 8 meses. Al final del ciclo, el catalizador gastado tuvo un área superficial de 96,71 m²/g, 4% p/p de carbono, 3,5% p/p de vanadio, 5,2% p/p de níquel y 4,83% p/p de molibdeno²³. En particular, la investigación se centró en evaluar una metodología de regeneración del catalizador gastado basada en un tratamiento térmico durante el cual se variaron la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula del catalizador gastado. Esto se realizó con el fin de evaluar, analizar y comparar el efecto que tienen las variables de regeneración en la actividad catalítica en la hidrodeseoxigenación (HDO) de guayacol.

²⁰ MORA, Iván D., et al. Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. En: Applied Catalysis A: General. 2014, vol. 474, p. 59-68

²¹ REDONDO, Raúl. Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2017

²² *Ibíd.*

²³ DUARTE, Liseth. Análisis de la desactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ usados en una unidad industrial de hidrotratamiento. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2018

1. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la metodología empleada para la regeneración y reactivación del catalizador gastado NiMo/ γ -Al₂O₃, así como las condiciones de la evaluación catalítica, las expresiones utilizadas para analizar los resultados. Además, se exponen las técnicas de caracterización utilizadas para determinar la textura de los materiales.

1.1 PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR GASTADO

El catalizador gastado NiMo/ γ -Al₂O₃ se sometió a un proceso de extracción soxhlet utilizando tolueno (Merk, 99,5%) como solvente para retirar el material orgánico remanente. Los lavados se realizaron durante 15 h y se usaron aproximadamente 100 ml de solvente por cada 10 g de catalizador gastado. Las muestras de catalizadores gastados lavados se secaron en una estufa (Thermo Scientific) a 120°C y presión atmosférica durante 12 h para retirar los restos de solvente. Luego, el catalizador fue macerado y tamizado con el fin de obtener muestras con dos tamaños de partícula promedio diferentes: < 180 μ m y (180-300) μ m, las cuales corresponden a una de las variables de estudio.

1.2 RECUPERACIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO

1.2.1 Regeneración. Se realizó un tratamiento térmico al catalizador gastado NiMo/ γ -Al₂O₃ para remover material carbonoso depositado sobre la superficie de éste. En particular, durante la regeneración, se analizó el efecto de la temperatura de calcinación y el tamaño promedio de partícula del catalizador sobre su textura y

propiedades catalíticas. Para ello, se diseñaron experimentos con base en un diseño factorial 22 completo. Como factor adicional, se decidió comparar los resultados que se obtienen al emplear un horno estático y uno dinámico: i.e. con flujo de aire. Se llevaron a cabo dos réplicas del diseño experimental.

Un conjunto de muestras fue calcinado en un horno tubular tipo mufla (Carbolite) y otro usando un reactor de vidrio de borosilicato para las calcinaciones a 500°C o de cuarzo para las de 800°C y bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco (Cryogas, 99,99%). Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente, a una velocidad de 3°C/min, hasta 200°C; en donde se mantuvieron por 2 h. Enseguida, se elevó la temperatura hasta los valores deseados: 500°C u 800°C, empleando la misma velocidad y manteniendo por 10 h. El porcentaje promedio de coque retirado se calculó a partir de la pérdida de peso de la muestra antes y después del tratamiento térmico. Los valores se reportan en el Anexo A.

1.2.2 Reactivación. Con el fin de preparar la superficie activa del catalizador gastado, antes de cada reacción, ca. 1.5 g de catalizador fueron sometidos a un tratamiento de secado a una temperatura de 120°C durante 1h empleando un flujo de 100ml/min de N₂ (Linde, 99,99%). Posteriormente, se hizo una reducción ex-situ a una temperatura de 400°C durante 4h empleando un flujo de 100ml/min de H₂ (Cryogas, 99,99%).

1.3 DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y POROSIDAD DE LOS MATERIALES

La superficie específica y porosidad de los materiales se calcularon a partir de la medición de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196.15°C. Antes de cada prueba, se pesaron aproximadamente 160 mg del catalizador en celdas de 9 mm de diámetro y se sometieron a desgasificación en vacío (utilizando un equipo

Micromeritics VacPrep 061) durante 1 h a 120°C y luego a 12 h a 300°C. Pasado este tiempo, las muestras desgasificadas se enfriaron y se pesaron para calcular su peso final. Enseguida, se midieron las isotermas de adsorción-desorción utilizando un equipo 3FLEX™ (Micromeritics), en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre 0,0025 y 0,95. Donde, P_0 se refiere a la presión de saturación del nitrógeno. La clasificación de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se realizó con base en la clasificación adoptada por la Unión Internacional de Química Aplicada (IUPAC) ²⁴.

El área superficial específica se calculó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) ²⁵. La distribución de tamaños, diámetro promedio y volumen de poro se calcularon con base en el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) ²⁶; por medio de los programas incorporados en el equipo.

1.4 ENSAYOS CATALITICOS

La metodología implementada para los ensayos catalíticos fue la usada en trabajos realizados por otros investigadores del CICAT²⁷. La evaluación de los catalizadores se hizo en un reactor por lotes de acero inoxidable de 570 ml (Parr Instruments, serie 4570/80) operado a 250°C, presión de H_2 de 6,9 MPa y velocidad de agitación de 750 rpm. La carga líquida ocupó un volumen de 250 ml y fue preparada utilizando 3,6% p/p de guayacol (Sigma, 98%), 94,4% p/p de xileno (Baker, 99,9%) como solvente y 2% p/p de dodecano (Sigma, 99%) como estándar interno para

²⁴ THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution: IUPAC Technical Report. En: Pure Appl. Chem. 2015, vol. 87, p. 1051-1069

²⁵ BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 1938, vol. 60, no 2, p. 309-319

²⁶ BARRETT, E.; JOYNER, L. y HALENDA, P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. En: J. Am. Chem. Soc. 1951, Vol. 73 (1), p. 373-380

²⁷ REDONDO, Raúl. Op. Cit.

cromatografía. Se utilizaron 1.5 g de catalizador por reacción manteniendo una relación catalizador-guayacol de 0.21 (g catalizador/g guayacol).

Una vez preparada la mezcla reactiva, se adicionó el catalizador reducido evitando el contacto con el aire. Inmediatamente, el reactor se selló herméticamente para desalojar el aire dentro del reactor, se presurizó y despresurizó dos veces con N₂ hasta alcanzar 1,4 MPa. A continuación, se aumentó la temperatura a presión atmosférica y agitación de 750 rpm. Una vez se llegó a 250° C, se adicionó H₂ para alcanzar la presión de reacción (6,9 MPa). Bajo estas condiciones de presión y temperatura, se tomó la primera muestra líquida correspondiente al tiempo cero de la reacción. Las siguientes muestras líquidas fueron tomadas cada 10 min durante la primera hora, 20 min durante la segunda y 30 min durante la tercera y cuarta hora. Se hizo registro de la presión, temperatura, volumen de muestra y purgas en cada tiempo. Los productos líquidos de las reacciones fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y con una columna HP-1 (Agilent, 100 m x 0,25 mm x 0,5 µm). Se usó helio (Linde, 99,99%) como gas de arrastre. El horno del instrumento fue programado con una rampa de temperatura que inició en 90°C, subió a 130°C donde se mantuvo por 0,5 min; luego se elevó hasta 180°C y se mantuvo nuevamente por 0,5 min; y finalmente se calentó hasta 220°C manteniéndose por 3 min. Todos los calentamientos se realizaron a una velocidad de 5°C/min.

La identificación de los compuestos se realizó por comparación de los tiempos de retención con la de los respectivos patrones y su cuantificación se llevó a cabo usando curvas de calibración. La identificación de los productos desconocidos, como el 1,2-dimetoxibenceno, se realizó por análisis de GC-MS usando una columna HP-1 y las condiciones anteriormente descritas. Se realizaron dos réplicas de las pruebas catalíticas para ocho de los catalizadores preparados escogidos al azar con el fin de garantizar la reproducibilidad de los experimentos.

1.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Los resultados catalíticos se expresaron en términos de la conversión (%C) de guayacol y del rendimiento (%R) hacia la formación de los productos detectados durante los experimentos; específicamente, catecol, fenol y 1,2-dimetoxibenceno. Las moles se calcularon haciendo la relación del peso del compuesto según el tiempo de reacción entre el peso molecular del mismo.

Las moles de los productos se calcularon de acuerdo con la ecuación 1:

$$n_j = \frac{w_{tj}}{PM_j} \quad (1)$$

Donde, w_{tj} representa el peso del producto (catecol, fenol y 1,2-dimetoxibenceno según el caso) presente en el tiempo de reacción t que se quiere analizar y PM_j representa el peso molecular del mismo.

La conversión de guayacol se calculó de acuerdo con la ecuación 2:

$$\%C_i = \frac{n_{ti} - n_{inicial}}{n_{inicial}} * 100\% \quad (2)$$

Donde, n_{ti} representa las moles de guayacol presentes en el tiempo de reacción t que se quiere analizar y $n_{inicial}$ representa las moles iniciales.

El rendimiento hacia un determinado producto j , se calculó de acuerdo con la ecuación 3:

$$\%R_j = \frac{n_j}{n_{g-inicial}} * 100\% \quad (3)$$

Donde, n_j representa las moles de producto y $n_{g-inicial}$ representa las moles iniciales de guayacol.

2. RESULTADOS

En esta sección, se presenta el efecto que tuvieron la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula del catalizador sobre las propiedades texturales de los catalizadores regenerados en ambos medios de calcinación y sobre las pruebas catalíticas.

2.1 PROPIEDADES TEXTURALES

Las Tablas 1 y 2 muestran las áreas superficiales BET, diámetros promedio y volúmenes de poro de los catalizadores regenerados cuando se hicieron los tratamientos bajo flujo y en el horno estático, respectivamente. Se puede observar que el área superficial fue mayor para los catalizadores calcinados a 500°C que los calcinados a 800°C. En cambio, el diámetro promedio de poro fue mayor para los catalizadores calcinados a 800°C que los calcinados a 500°C.

Tabla 1. Propiedades texturales del catalizador calcinado bajo flujo de aire

Temperatura de calcinación	Tamaño de partícula (μm)	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)
500°C	< 180	108	0.46	193
	300	97	0.50	229
800°C	< 180	24	0.20	425
	300	44	0.41	420

Tabla 2. Propiedades texturales del catalizador calcinado en horno estático.

Temperatura de calcinación	Tamaño de partícula (μm)	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)
500°C	< 180	104	0.38	165
	300	85	0.45	238
800°C	< 180	29	0.28	463
	300	25	0.22	449

Efecto del tamaño de partícula

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores de dos tamaños de partícula: menor que 180 μm y 180-300 μm y calcinados a 500°C en horno estático se presentan en la Figura 2.

La Figura 2A muestra que la isoterma para el catalizador de tamaño menor que 180 μm calcinado en horno estático es tipo IV; característica de un material mesoporoso y presenta una histéresis tipo H1. Esta histéresis se asocia a la condensación capilar que es donde termina la fase de adsorción del gas y se determina gracias al efecto que produce la curvatura de los poros²⁸ [21]. Este fenómeno se puede atribuir a redes de poros con forma de cuello de botella^{29 30} [21,22].

Por otra parte, en la Figura 2B se presenta la isoterma para el catalizador de tamaño 180-300 μm calcinado en horno estático. Se observa una isoterma igual a la anterior y una histéresis tipo H1, pero con un comportamiento diferente ya que las dos curvas (adsorción-desorción) presentan un punto de inflexión en la región de presiones relativas entre 0.9 y 1, indicando que se trata de una red porosa heterogénea, es decir, con poros de diferentes tamaños y geometrías³¹ [21].

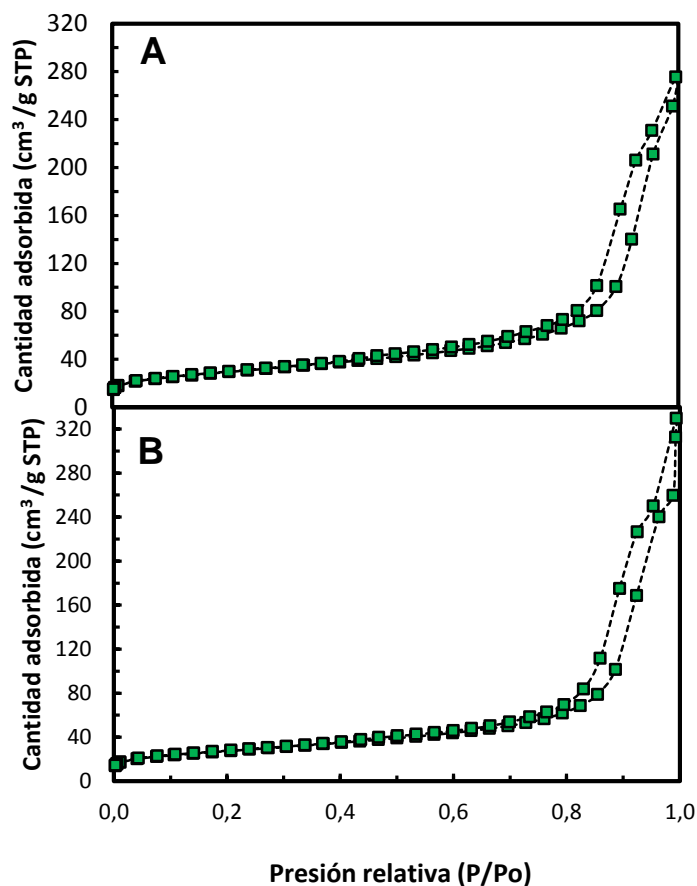
28

29

30

31

Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para un catalizador calcinado a 500°C en horno estático y tamaños de partícula: (A) menor que 180 μm y (B) 180-300 μm.



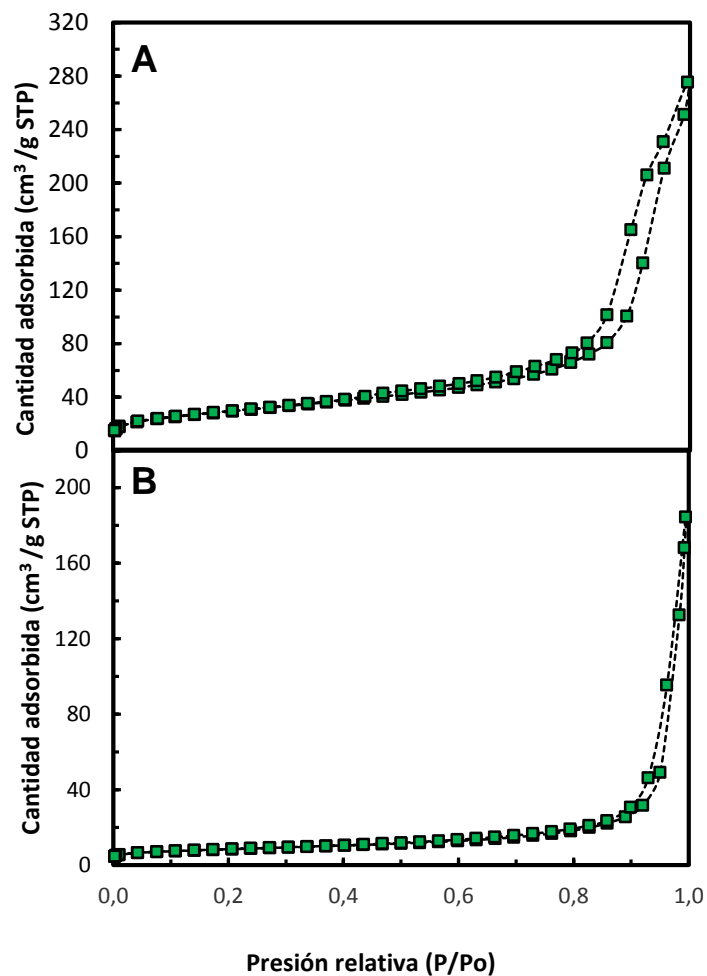
Las otras isotermas de los catalizadores calcinados en flujo de aire junto con sus réplicas tuvieron un comportamiento similar a los presentados anteriormente y se pueden consultar en el Anexo B.

Efecto de la temperatura de calcinación

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores a 500 y 800°C en flujo de aire y tamaño de partícula menor que 180 μm se presentan en la Figura 3.

En la Figura 3A se observa que la isoterma para el catalizador calcinado a 500°C en flujo de aire es igual a la presentada en la Figura 2A, es decir, tipo IV e histéresis tipo H1. Por otra parte, en la Figura 3B se presenta la isoterma para el catalizador calcinado a 800°C en flujo de aire. Se observa el mismo tipo que la anterior, pero el bucle de histéresis cierra a presiones relativas cercanas a 0.9 lo que indica que la mayoría de los poros se encuentran cerrados por una posible sinterización que pudo ocurrir al momento de la calcinación.

Figura 3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para un catalizador calcinado en flujo de aire, tamaño de partícula menor que 180 μm y temperatura de calcinación: (A) 500°C y (B) 800°C.



Las otras isothermas de los catalizadores calcinados en horno estático junto con sus réplicas tuvieron un comportamiento similar a los presentados anteriormente y se pueden consultar en el Anexo B.

2.2 RESULTADOS CATALITICOS

Los productos de reacción observados y cuantificados durante los ensayos catalíticos fueron: catecol, fenol y 1,2-dimetoxibenceno. En los Anexos se presentan los cromatogramas representativos (ver Anexo C), curvas de calibración del método de cromatografía (ver Anexo D) y tablas de resultados de las reacciones efectuadas (ver Anexo E).

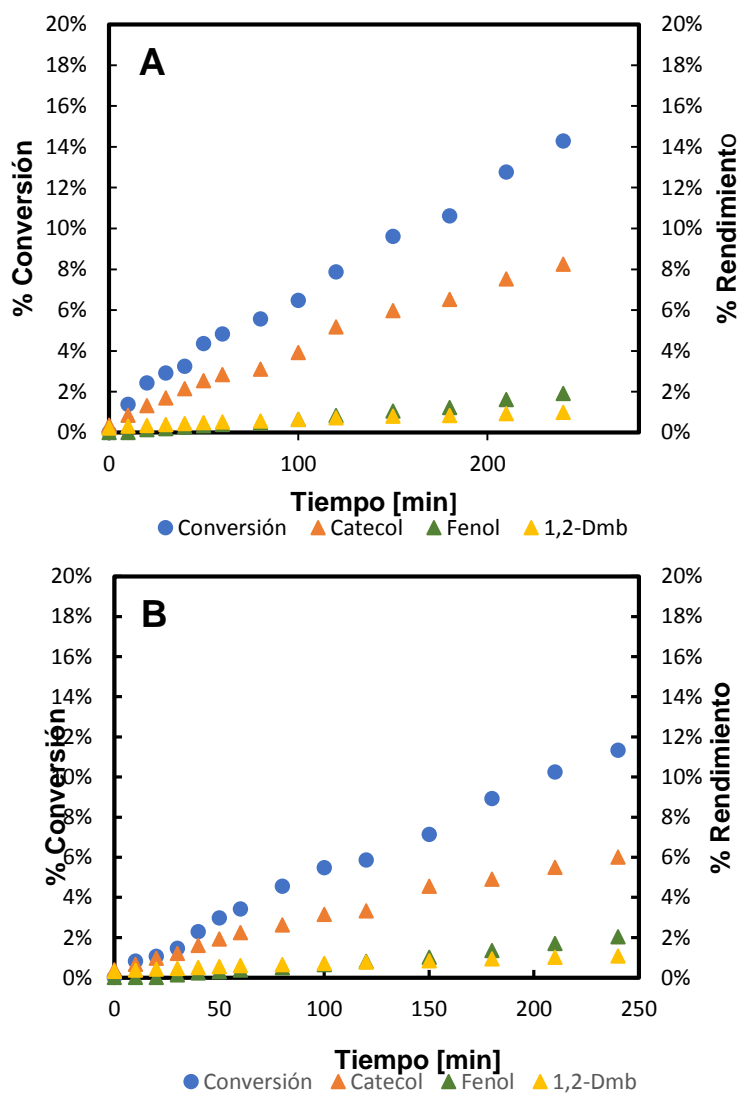
Efecto del tamaño de partícula

El desempeño de los catalizadores regenerados con ambos tamaños de partícula: menor que 180 μm y entre 180-300 μm y calcinados a 500°C en horno estático, se presentan en la Figura 4.

Los catalizadores regenerados a 500°C en ambos tamaños de partícula y medios de calcinación presentaron la mayor actividad con una conversión entre 11% y 14%. Así mismo y con base en el esquema de reacción presentado en la Figura 1, se puede indicar que la ruta de reacción favorecida cuando se usan los catalizadores gastados NiMo/ γ -Al₂O₃ fue la desmetilación (DME). En esta, se rompe el enlace O-metilo del guayacol, dando como producto catecol, de mayor formación en este caso, y como subproducto metano o CH₃⁺ que actúa como un agente alquilante para la metilación. A su vez, son los sitios ácidos que presenta la alúmina en su estructura los responsables de la producción de este compuesto, como lo han confirmado otros

autores^{32 33}. A partir del catecol, se da la formación de fenol mediante la eliminación de uno de los grupos hidroxilo y posteriormente la de 1,2-dimetoxibenceno.

Figura 4. Curva de conversión de guayacol y rendimiento de los productos en función del tiempo para un catalizador calcinado a 500°C en horno estático y tamaño de partícula: (A) 180-300 µm y (B) menor que 180 µm.



³² ELLIOTT, D. C. y BAKER E.G. Catalytic Hydrotreating of Biomass Liquefaction Products to Produce Hydrocarbon Fuels: Interim Report. Pacific Northwest Laboratory. 1986, p. 1-4

³³ ELLIOTT, D. C. y BAKER E.G. Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils, En: Research in Thermochemical Biomass Conversion. 1988, p. 883-895

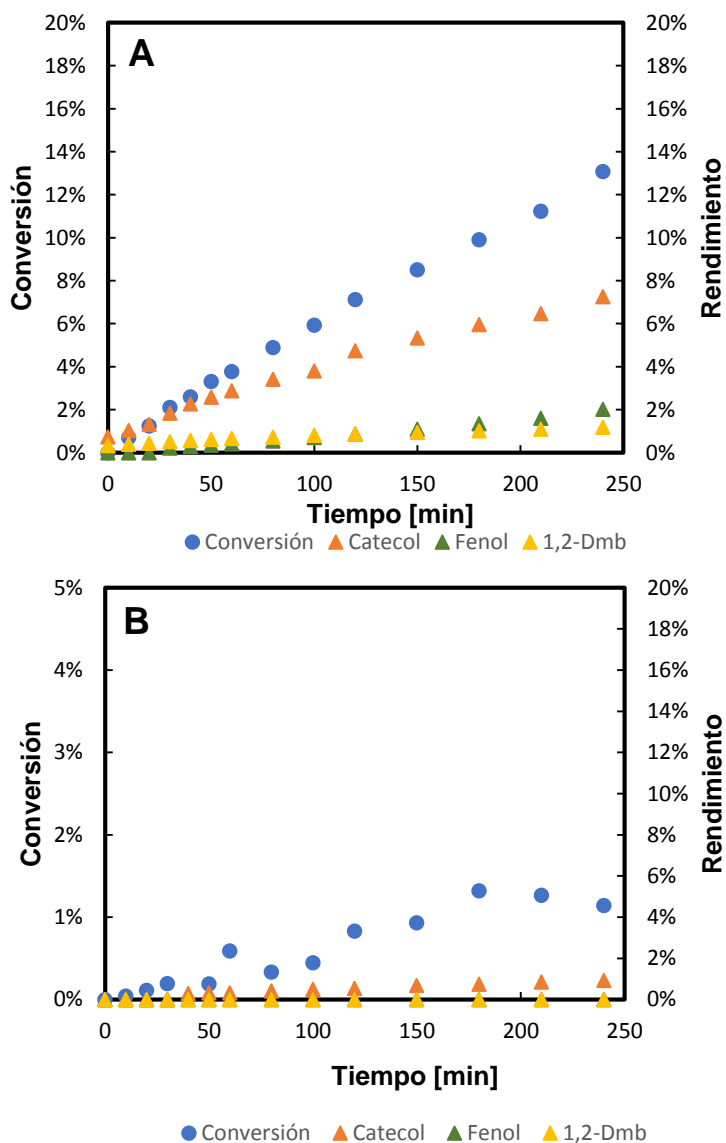
Efecto de la temperatura de calcinación

El desempeño de los catalizadores regenerados en ambas temperaturas de calcinación: 500°C y 800°C bajo flujo de aire y tamaño de partícula menor que 180 μm , se presenta en la Figura 5.

La Figura 5A muestra la actividad catalítica para el catalizador calcinado a 500°C bajo flujo de aire y es similar a la presentada en la Figura 4B.

Por otro lado, en la Figura 5B se presenta la actividad de un catalizador calcinado a 800°C bajo flujo de aire con una conversión de guayacol cercana al 2%.

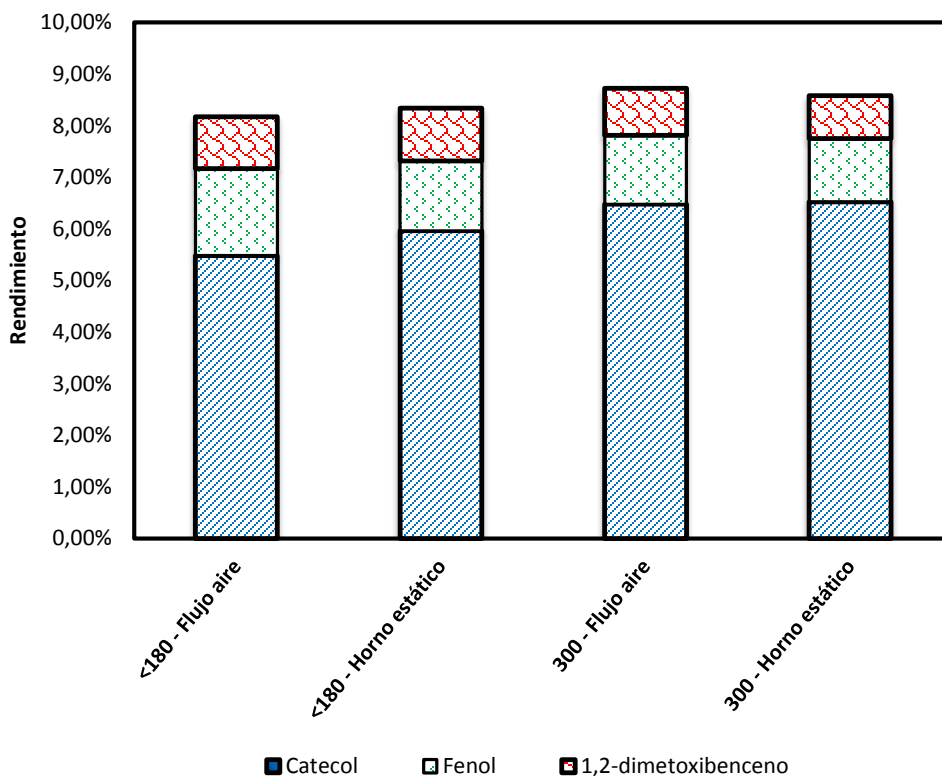
Figura 5. Curva de conversión de guayacol y rendimiento de los productos en función del tiempo para un catalizador de tamaño menor que 180 μm y calcinado bajo flujo de aire en dos temperaturas: (A) 500°C y (B) 800°C.



Finalmente, la Figura 6 presenta la distribución de los productos de reacción a isoconversión de guayacol (conversión del 10%) para los catalizadores calcinados a 500°C, en los dos tamaños de partícula (menor que 180 y 180-300) μm y en los dos medios de calcinación (flujo de aire y horno estático). Los resultados muestran

una tendencia similar en la producción para dichos tamaños, siendo el catecol el de mayor rendimiento, seguido del fenol y por último, en pequeñas cantidades, el 1,2-dimetoxibenceno.

Figura 6. Distribución de productos de reacción a isoconversión de guayacol (conversión del 10%). Temperatura de calcinación: 500°C y ambos tamaños de partícula.



3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección, se discuten los resultados obtenidos respecto al efecto presentado por las variables de estudio: tamaño de partícula y temperatura de calcinación sobre la HDO de guayacol.

3.1 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LA HDO DE GUAYACOL

Se consideraron dos tamaños de partícula promedio diferentes para estudiar la influencia del tamaño de partícula del catalizador gastado NiMo/ γ -Al₂O₃ en reacciones de HDO de guayacol. Los resultados mostraron que dichos tamaños no afectaron ni la conversión de guayacol, ni el rendimiento y distribución de los productos de reacción (ver Figuras 4 y 6). Sin embargo, Bond³⁴ menciona que el nivel de actividad a veces se ve afectado en tamaños de partícula pequeños, y en algunos casos, depende del pretratamiento que ha recibido el catalizador. Pero a su vez, considera que es necesario examinar un amplio rango de tamaños de partícula antes de concluir.

3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA HDO DE GUAYACOL.

Se consideraron dos temperaturas de calcinación para eliminar el coque depositado en el catalizador gastado NiMo/ γ -Al₂O₃. Estos depósitos de coque pueden reducir

³⁴ BOND, Geoffrey. Op. Cit.

la actividad recubriendo físicamente los centros activos o taponando total o parcialmente los poros del catalizador.

Con los resultados obtenidos a partir del catalizador calcinado a 500°C, se observó una actividad catalítica del 14% (Figura 5A), lo que indica que fue posible eliminar parte del coque depositado en la superficie del catalizador gastado (promedio de coque removido a 500°C: 20%), permitiendo acceder a los sitios metálicos que promuevan reacciones de HDO.

Por otra parte, con el catalizador calcinado a 800°C, se observó una disminución en la actividad catalítica hasta 2% (Figura 5B), lo cual es producto de una posible sinterización del material al ser calcinado a altas temperaturas (800°C en este caso). Este efecto estuvo acompañado por una reducción del área superficial y aumento del diámetro promedio de poro en el catalizador calcinado a 800°C (ver Tablas 1 y 2). Butt *et al*³⁵ menciona que la sinterización es una de las causas que da lugar a la desactivación del catalizador, debido a que se expone a altas condiciones de temperatura. Calvin³⁶ explica otro efecto de la sinterización y es la ausencia de las nanopartículas del metal que migran del soporte, lo que causa un aumento en el tamaño del diámetro de poro; mientras que Mitch³⁷ menciona que la sinterización entierra a la mayor parte de los átomos en el interior de las partículas, ocasionando una disminución del área contacto desde donde no pueden catalizar las reacciones, como fue evidenciado en este trabajo.

³⁵ BUTT, John B., PETERSEN, Eugene E. Activation, deactivation, and poisoning of catalysts. Academic press, Inc. (1988). p. 3-18

³⁶ CALVIN, H. Bartholomew., Mechanisms of catalyst deactivation. En: Applied Catalysis A: General. 2001, vol. 212, p. 17–6

³⁷ MITCH, Jacoby. High temperatures turn nanoparticles into single-atom catalysts. En: Chemical & Engineering News. Febrero, 2016. Vol. 94, no. 28, p. 6

4. CONCLUSIONES

Con el desarrollo del presente trabajo de investigación se demostró que un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ gastado, derivado de un proceso de hidrotratamiento, se puede restaurar para su empleo en reacciones tales como hidrodesoxigenación. Los sitios activos del catalizador regenerado favorecieron la ruta de desmetilación del guayacol. Fue posible restaurar los sitios activos del catalizador gastado mediante el tratamiento térmico a 500°C, mientras que este tratamiento a 800°C produjo cambios estructurales de la fase activa que no les permitieron catalizar las reacciones esperadas. En general, la temperatura de calcinación ejerció un efecto significativo sobre diferentes parámetros tales como la actividad catalítica y las propiedades texturales de los catalizadores calcinados. Por el contrario, no se observó el mismo efecto con el tamaño de partícula ya que los resultados obtenidos con esta variable fueron similares.

BIBLIOGRAFIA

ARDIYANTI, A.R., et al. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2012, vol. 117-118, p. 105-117.

BARRETT, E.; JOYNER, L. y HALENDA, P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. En: J. Am. Chem. Soc. 1951, Vol. 73 (1), p. 373-380.

BERREBI, G.; DUFRESNE, P.; JACQUIER, Y. Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology. Resources, Conservation and Recycling, 1994, vol. 10, no 1-2, p. 1-9.

BOND, Geoffrey. The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis. En: Surface Science. 1985, vol. 156, p. 966-981.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 1938, vol. 60, no 2, p. 309-319.

BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011, vol. 101, p. 239-245.

BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011, vol. 101, p. 246-255.

BUTT, John B., PETERSEN, Eugene E. Activation, deactivation, and poisoning of catalysts. Academic press, Inc. (1988). p. 3-18.

CALVIN, H. Bartholomew., Mechanisms of catalyst deactivation. En: Applied Catalysis A: General. 2001, vol. 212, p. 17–60.

CHIRANJEEVI, T., et al. Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. Procedia Environmental Sciences, 2016, vol. 35, p. 610-617.

DUARTE, Liseth. Análisis de la desactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ usados en una unidad industrial de hidrotratamiento. Tesis de Maestria en Ingenieria Quimica. Universidad Industrial de Santander. 2018

DUFRESNE, P. Hydroprocessing Catalysts Regeneration and Recycling. En: Applied Catalysis A: General, 322. 2007, p 67-75.

ELLIOTT, D. C. y BAKER E.G. Catalytic Hydrotreating of Biomass Liquefaction Products to Produce Hydrocarbon Fuels: Interim Report. Pacific Northwest Laboratory. 1986, p. 1-4.

ELLIOTT, D. C. y BAKER E.G. Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils, En: Research in Thermochemical Biomass Conversion. 1988, p. 883-895.

FURIMSKY, Edward. Catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalysis A: General, 2000, vol. 199, no 2, p. 147-190.

GERHOLD, Clarence G.; MEKLER, Lev A. Regeneration of spent catalyst. U.S. Patent No 2,394,680, 12 Feb. 1946.

LAURENT, Etienne y DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacol groups over sulfide CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes. En: Applied Catalysis A. 1994, vol. 109, p. 77-96.

LAURENT, Etienne y DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacol groups over sulfide CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. En: Applied Catalysis A: General. 1994, vol. 109, p. 97-115.

MITCH, Jacoby. High temperatures turn nanoparticles into single-atom catalysts. En: Chemical & Engineering News. Febrero, 2016. Vol. 94, no. 28, p. 6.

MORA, Iván D., et al. Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. En: Applied Catalysis A: General. 2014, vol. 474, p. 59-68

NGUYEN, P. T. M., FAN, C., Do, D. D., & Nicholson, D. (2013). On the cavitation-like pore blocking in ink-bottle pore: Evolution of hysteresis loop with neck size. En: Journal of Physical Chemistry C. 2010, vol. 117, p. 5475–5484.

REDONDO, Raúl. Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2017

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, KSW., LLEWELLYN, P., MAURIN, G. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. En: Ed. Elsevier Ltda. 2014. ISBN 978-0-08-097035-6.

SATTERFIELD, Charles N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. 2 ed. McGraw-Hill, 1991, p. 254.

THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution: IUPAC Technical Report. En: Pure Appl. Chem. 2015, vol. 87, p. 1051-1069.

TORRES-MANCERA, Pablo, et al. Characterization of spent and regenerated catalysts recovered from a residue hydrotreating bench-scale reactor. Fuel, 2015, vol. 149, p. 143-148.

TRIMM, D. L. Deactivation, regeneration and disposal of hydroprocessing catalysts. En Studies in surface science and catalysis. Elsevier, 1989. p. 41-60.

ANEXOS

Anexo A. Porcentaje promedio de coque removido.

Tabla A1. Porcentaje de coque removido en horno estático.

Temperatura de calcinación [°C]	Tamaño de partícula [μm]	% Coque removido
500	< 180	16,02%
	180-300	22,16%
800	< 180	31,01%
	180-300	27,93%

Tabla A2. Porcentaje de coque removido bajo flujo de aire.

Temperatura de calcinación [°C]	Tamaño de partícula [μm]	% Coque removido
500	< 180	19,78%
	180-300	25,34%
800	< 180	32,35%
	180-300	20,05%

Anexo B. Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

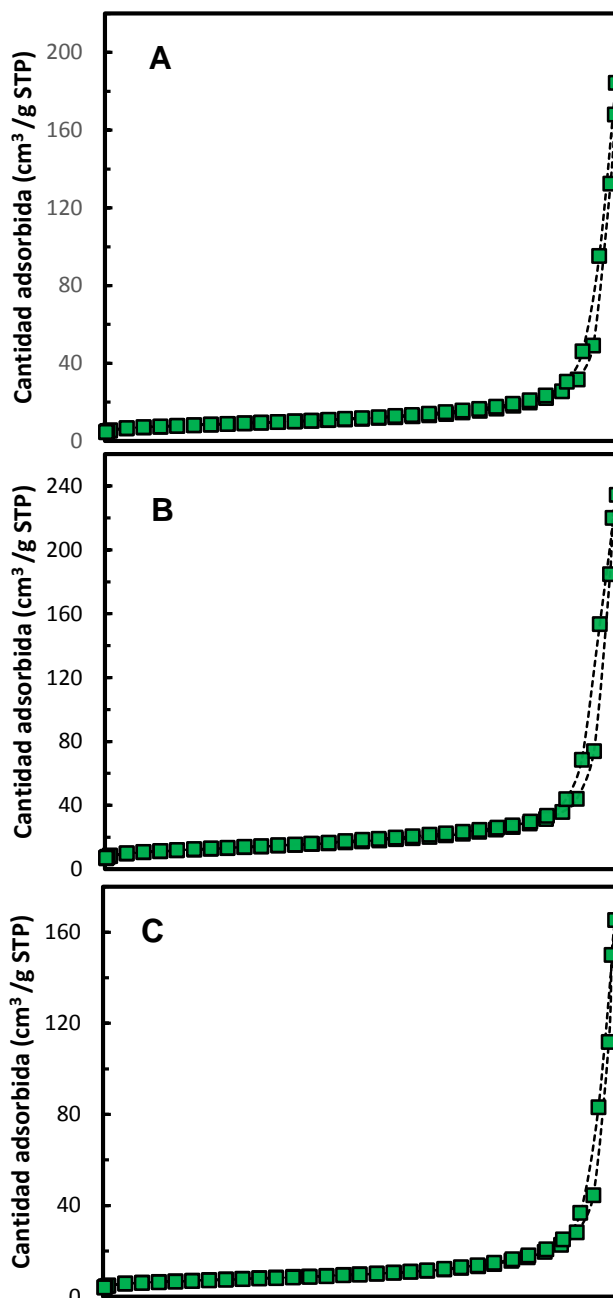


Figura B1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para un catalizador calcinado a 800°C: (A) <180 μm en horno estático, (B) (180-300) μm en flujo de aire, (C) (180-300) μm en horno estático.

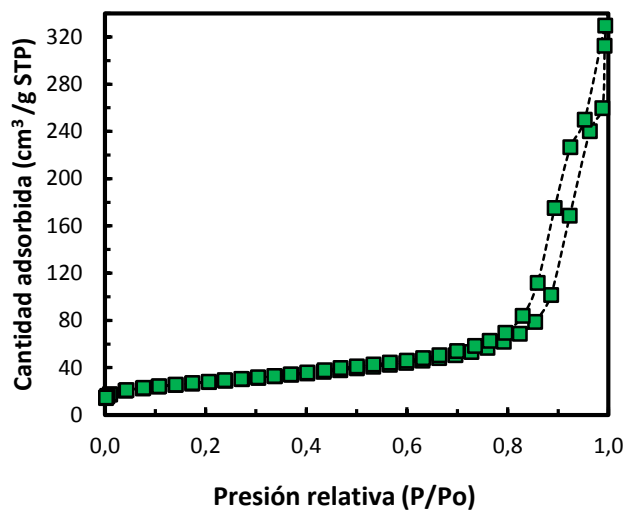


Figura B2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para un catalizador calcinado a 500°C en flujo de aire y tamaño de (180-300) μm.

Anexo C. Cromatograma representativo de los productos de HDO de guayacol.

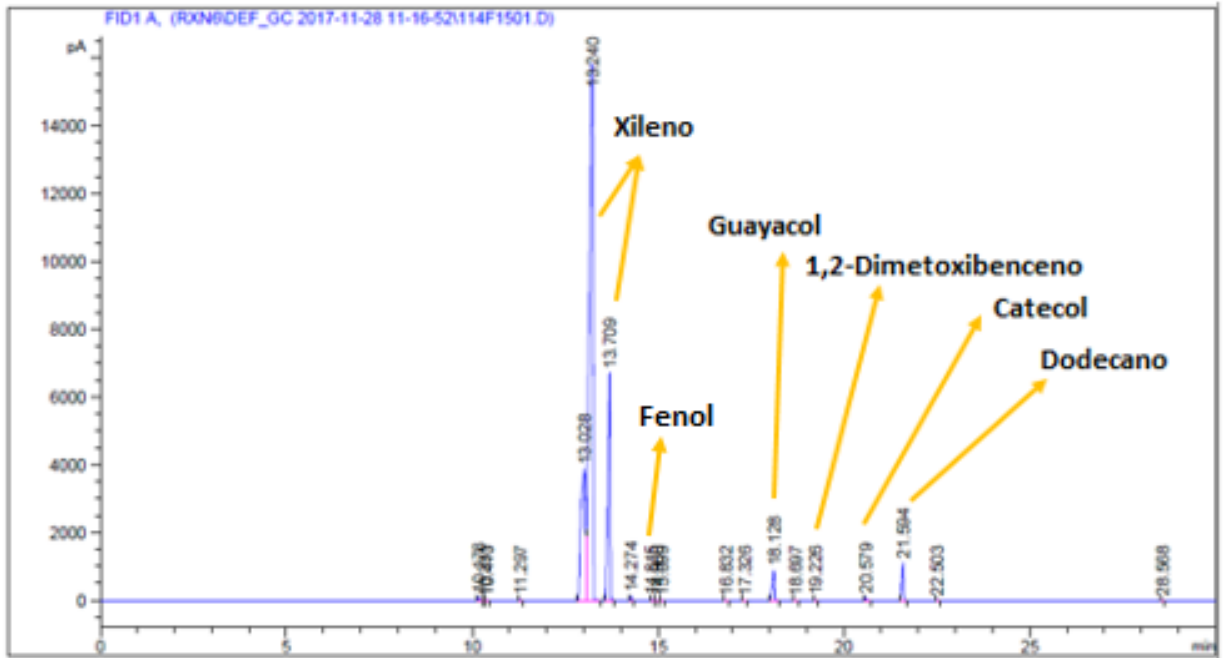


Figura C1. Cromatograma representativo de productos y reactivos de la HDO de guayacol.

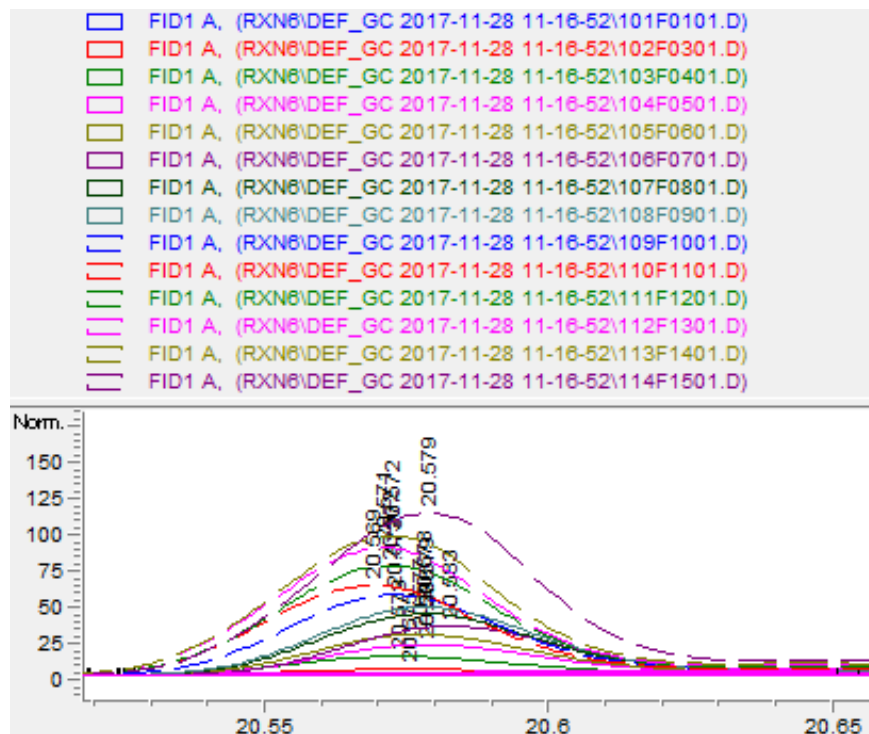


Figura C2. Cromatograma de producción de catecol en el tiempo de reacción.

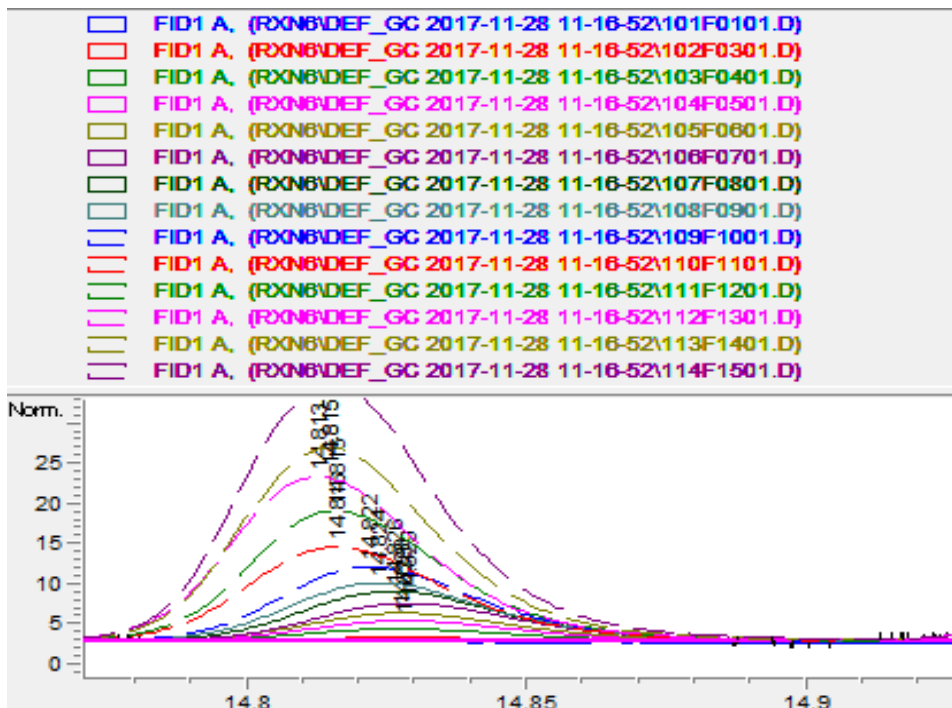


Figura C3. Cromatograma de producción de fenol en el tiempo de reacción.

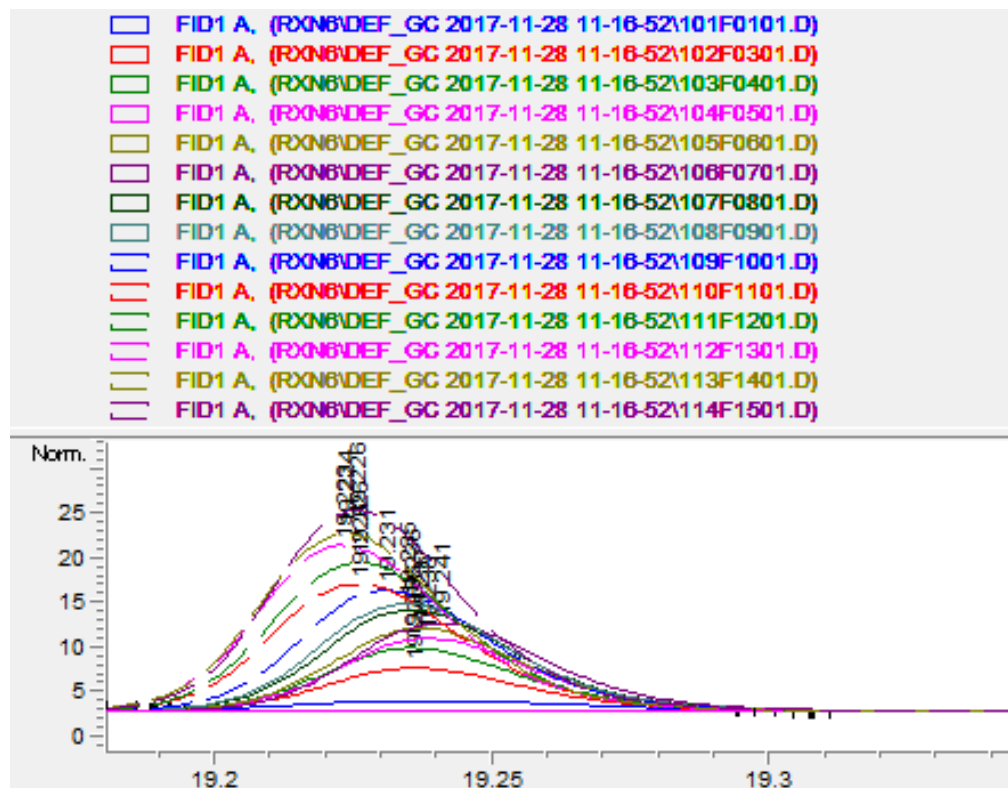


Figura C4. Cromatograma de producción de 1,2-dimetoxibenceno en el tiempo de reacción.

Anexo D. Curvas de calibración del método de cromatografía.

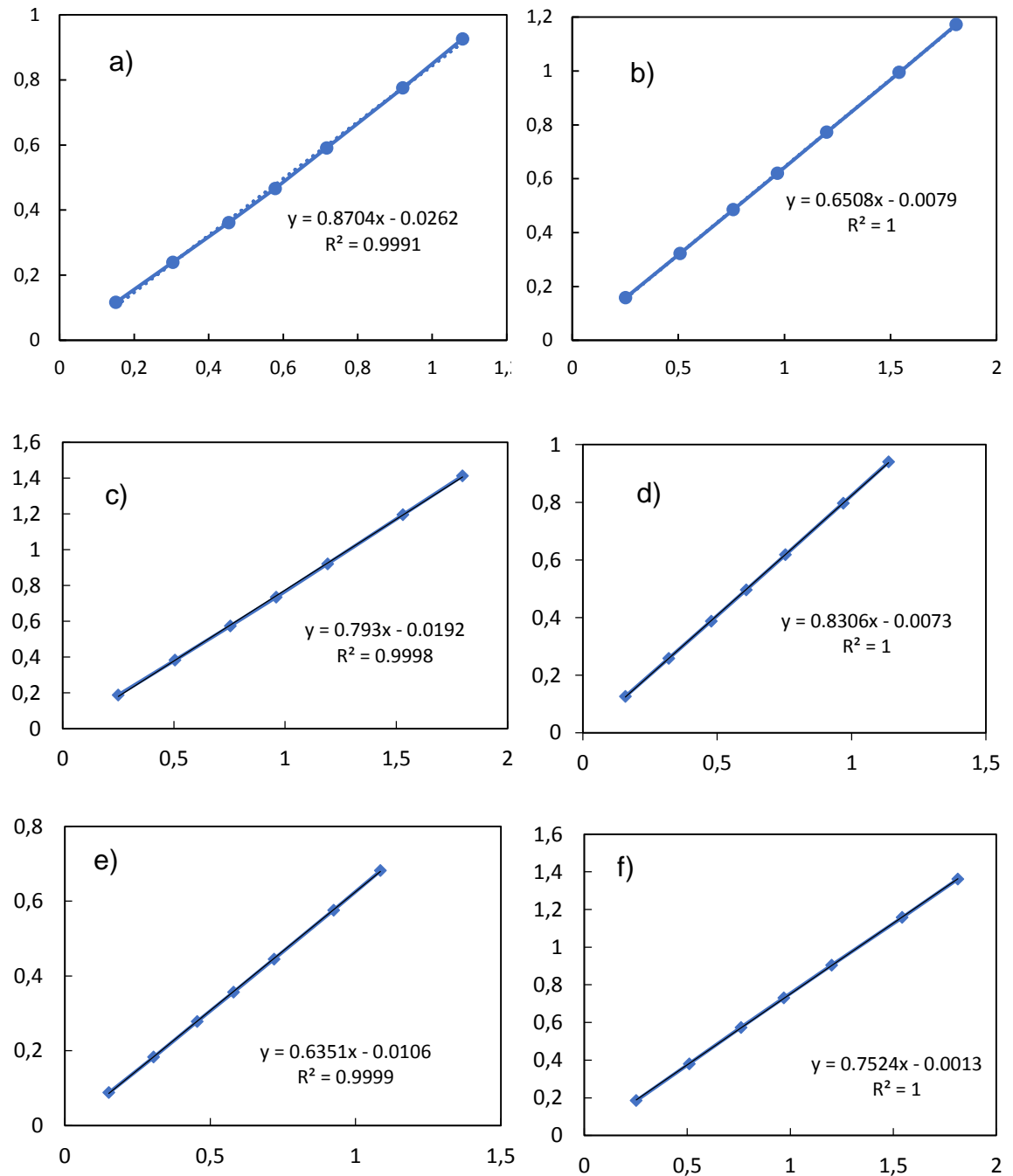


Figura D1. Curvas de calibración de los productos para el método de cromatografía.

Anexo E. Tablas de resultados de las reacciones de HDO de guayacol.

Tabla E1. Tabla de resultado de reacciones para 500°C.

# Muestra	t [min]	%WGuayacol	%Conversión Guayacol	%WCatecol	%Wfenol	%W1,2-Dimetoxibenceno
0	0	3.49%	0.00%	0.01%		0.009%
1	10	3.44%	1.37%	0.03%		0.012%
2	20	3.41%	2.43%	0.04%	0.004%	0.014%
3	30	3.39%	2.92%	0.05%	0.005%	0.015%
4	40	3.38%	3.25%	0.07%	0.007%	0.017%
5	50	3.34%	4.35%	0.08%	0.009%	0.019%
6	60	3.32%	4.83%	0.09%	0.010%	0.020%
7	80	3.30%	5.56%	0.10%	0.013%	0.022%
8	100	3.27%	6.48%	0.12%	0.017%	0.025%
9	120	3.22%	7.86%	0.16%	0.022%	0.028%
10	150	3.16%	9.61%	0.18%	0.028%	0.031%
11	180	3.12%	10.61%	0.20%	0.032%	0.032%
12	210	3.05%	12.76%	0.23%	0.043%	0.036%
13	240	2.99%	14.28%	0.26%	0.051%	0.038%

# Muestra	Xguaiacol	Xcatecol	Xfenol	X1,2-Dmb	%Rendimiento Catecol	%Rendimiento Fenol	%Rendimiento 1,2-Dmb
0	2.81.E-04	9.93.E-07	0.00.E+00	6.17.E-07	0.35%	0.00%	0.22%
1	2.77.E-04	2.37.E-06	0.00.E+00	8.64.E-07	0.84%	0.00%	0.31%
2	2.75.E-04	3.69.E-06	3.98.E-07	9.87.E-07	1.31%	0.14%	0.35%
3	2.73.E-04	4.76.E-06	5.36.E-07	1.10.E-06	1.69%	0.19%	0.39%
4	2.72.E-04	6.03.E-06	7.60.E-07	1.25.E-06	2.14%	0.27%	0.45%
5	2.69.E-04	7.14.E-06	9.26.E-07	1.36.E-06	2.54%	0.33%	0.49%
6	2.68.E-04	7.98.E-06	1.08.E-06	1.46.E-06	2.84%	0.38%	0.52%
7	2.66.E-04	8.71.E-06	1.33.E-06	1.60.E-06	3.10%	0.47%	0.57%
8	2.63.E-04	1.10.E-05	1.79.E-06	1.81.E-06	3.91%	0.64%	0.64%
9	2.59.E-04	1.45.E-05	2.36.E-06	2.02.E-06	5.17%	0.84%	0.72%
10	2.54.E-04	1.68.E-05	2.96.E-06	2.23.E-06	5.97%	1.05%	0.79%
11	2.52.E-04	1.84.E-05	3.44.E-06	2.34.E-06	6.53%	1.22%	0.83%
12	2.45.E-04	2.12.E-05	4.56.E-06	2.60.E-06	7.53%	1.62%	0.93%
13	2.41.E-04	2.32.E-05	5.39.E-06	2.76.E-06	8.25%	1.92%	0.98%

Tabla E2. Tabla de resultado para reacciones a 800°C.

# Muestra	t [min]	%WGuayacol	%Conversión Guayacol	%WCatecol	%Wfenol	%W1,2-Dimetoxibenceno
0	0	3.53%	0.00%			
1	10	3.53%	0.04%			
2	20	3.52%	0.11%			
3	30	3.52%	0.19%			
4	40	3.53%	-0.11%	0.009%		
5	50	3.52%	0.19%	0.010%		
6	60	3.51%	0.59%	0.010%		
7	80	3.52%	0.33%	0.013%		
8	100	3.51%	0.44%	0.015%	0.00%	0.00%
9	120	3.50%	0.83%	0.017%	0.00%	0.00%
10	150	3.49%	0.93%	0.021%	0.00%	0.00%
11	180	3.48%	1.32%	0.023%	0.00%	0.00%
12	210	3.48%	1.26%	0.027%	0.00%	0.00%
13	240	3.49%	1.14%	0.029%	0.00%	0.00%

# Muestra	Xguaiacol	Xcatecol	Xfenol	X1,2-Dmb	%Rendimiento Catecol	%Rendimiento Fenol	%Rendimiento 1,2-Dmb
0	2.84.E-04	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00%	0.00%	0.00%
1	2.84.E-04	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00%	0.00%	0.00%
2	2.84.E-04	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00%	0.00%	0.00%
3	2.84.E-04	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00.E+00	0.00%	0.00%	0.00%
4	2.84.E-04	8.13.E-07	0.00.E+00	0.00.E+00	0.29%	0.00%	0.00%
5	2.84.E-04	8.90.E-07	0.00.E+00	0.00.E+00	0.31%	0.00%	0.00%
6	2.82.E-04	9.18.E-07	0.00.E+00	0.00.E+00	0.32%	0.00%	0.00%
7	2.83.E-04	1.16.E-06	0.00.E+00	0.00.E+00	0.41%	0.00%	0.00%
8	2.83.E-04	1.38.E-06	0.00.E+00	0.00.E+00	0.49%	0.00%	0.00%
9	2.82.E-04	1.52.E-06	0.00.E+00	0.00.E+00	0.54%	0.00%	0.00%
10	2.81.E-04	1.90.E-06	0.00.E+00	0.00.E+00	0.67%	0.00%	0.00%
11	2.80.E-04	2.09.E-06	0.00.E+00	0.00.E+00	0.74%	0.00%	0.00%
12	2.81.E-04	2.43.E-06	0.00.E+00	0.00.E+00	0.85%	0.00%	0.00%
13	2.81.E-04	2.61.E-06	0.00.E+00	0.00.E+00	0.92%	0.00%	0.00%