

Análisis de la hidrogenación de guayacol bajo diferentes condiciones de temperatura y cantidad de sitios activos sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con silicio

Diego Alejandro Molina Bastidas

Paola Andrea Suárez Chogó

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero(a) Químico(a)

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Ph.D. Escuela de Ingeniería Química

Co-directores

Iván Darío Mora Vergara

Ingeniero Químico, M.Sc.

Raúl Andrés Redondo Serrano

Ingeniero Químico.

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga**

2018

Dedicatoria

Este trabajo va dedicado a mis padres, Alveiro molina y Edilma Bastidas por su confianza y apoyo incondicional a lo largo de mi formación como profesional.

A mi familia por sus mensajes de apoyo y amor.

A mis compañeros y amigos por hacer que este camino sea el mejor lleno de risas y buenos momentos.

A todos los profesores y profesionales que aportaron un granito de arena en mi formación.

DIEGO ALEJANDRO MOLINA BASTIDAS

Dedicatoria

Este triunfo es dedicado primeramente al Todopoderoso, por ser la fortaleza y soporte ante los días difíciles, la luz y guía para culminar mis sueños, el amor y paz para hacer el camino más ameno.

A mis padres, Rubén Darío y Luz Mery, por ser el motor de mi vida, por el apoyo incondicional, el inmenso amor y confianza que depositan en mí, porque cada paso que doy es por ellos y para ellos. Son y serán mi inspiración más grande.

A toda mi familia, por querer verme progresar y por alegrarse de mis logros en cada aspecto de mi vida, son parte fundamental de mí.

A mis amigos y compañeros por compartir esta etapa de mi vida, gracias por hacerme crecer y valorar las verdaderas amistades, por todos los buenos momentos vividos que recordaré siempre con una sonrisa, los llevo en el corazón.

A todas las personas que confiaron y creyeron en mí, que aportaron su granito de arena para ayudarme a culminar esta etapa, a todos quienes me quieren y aman, a quienes quiero y amo, muchas bendiciones, que Dios les multiplique todo lo que hicieron por mí.

Paola Suárez.

Agradecimientos

Queremos agradecer inmensamente a todas las personas que contribuyeron en este trabajo de grado, pues sin ustedes todo hubiese sido un poco más difícil.

Al profesor Víctor por guiarnos e instruirnos siempre que lo necesitamos, fue un excelente director y docente en este proceso, lo admiramos mucho.

A nuestros co-directores Iván y Raúl, por la inmensa paciencia que tuvieron, por siempre estar disponibles para ayudarnos, fueron pieza clave en este trabajo.

A Jhonatan, Wilson, Karen, Mery, Carol, Wendy y a todos los miembros del CICAT, que nos brindaron su colaboración cuando más lo necesitábamos.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, pues hoy somos parte de sus enseñanzas.

A la Universidad Industrial de Santander, nuestra alma máter, que hizo de nosotros profesionales íntegros y competentes.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Metodología experimental	18
1.1 Metodología para el análisis termodinámico de las rutas de reacción de HDO de guayacol	18
1.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador de Ni/Al-Si	19
1.3 Actividad catalítica	20
1.4 Análisis estadístico de resultados	23
2. Análisis y discusión de resultados	24
2.1 Metodología para el análisis termodinámico de las rutas de reacción de HDO de guayacol	24
2.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador de Ni/Al-Si	28
2.3 Actividad catalítica	29
2.4 Análisis estadístico de resultados	34
2.5 Evaluación de limitaciones difusionales y térmicas	36
3. Conclusiones	39
4. Recomendaciones	40
Referencias bibliográficas	41
Apéndices	54

Lista de Tablas

Pág.

[Tabla 1 Datos de actividad del catalizador para las distintas temperaturas y sitios activos](#) 29

Lista de Figuras

	Pág.
<u>Figura 1. Esquema de las rutas de reacción de la HDO de guayacol con base en la literatura</u>	25
<u>Figura 2. Gráfica de la ΔG° vs. Temperatura de cada reacción propuesta de la HDO de guayacol.</u>	26
<u>Figura 3. Gráfica de $\ln(K)$ vs. Inverso de temperatura de las reacciones de HDO de guayacol.</u>	27
<u>Figura 4. Esquema de reacción de HDO de guayacol con el catalizador estudiado.</u>	30
<u>Figura 5. Gráfica de la conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción vs. tiempo: a) 190°C y 96,23 μmoles de Ni, b) 220°C y 96,23 μmoles de Ni, c) 250°C y 96,23 μmoles de Ni.</u>	32
<u>Figura 6. Gráfica de conversión vs. Tiempo para distintas cantidades de sitios activos a 250°C.</u>	34
<u>Figura 7. Gráficas de efectos principales sobre el TOF: a) Efecto de la temperatura y b) Efecto de la cantidad de sitios activos.</u>	35
<u>Figura 8. Gráficas de interacción: a) Cantidad de sitios activos \times Temperatura y b) Temperatura \times Cantidad de sitios activos, con respecto al TOF.</u>	36
<u>Figura 9. Gráfica del criterio de Madon-Boudart: $\ln(\text{TOF})$ vs. $\ln(1/\text{mol Ni})$.</u>	38
<u>Figura 10. Gráficas del criterio de Madon-Boudart: $\ln(\text{TOF})$ vs. $\ln(1/\text{mol Ni})$ para la evaluación de limitaciones térmicas.</u>	39

Lista de Apéndices

<u>Apéndice A. Reacción blanco</u>	54
<u>Apéndice B. Diseño de experimentos y aleatoriedad de los experimentos.</u>	55
<u>Apéndice C. Cálculo de TOF a conversión cero</u>	55
<u>Apéndice D. Supuesto de normalidad y varianza constante.</u>	60
<u>Apéndice E. Constantes de equilibrio obtenidas de ASPEN Plus</u>	61
<u>Apéndice F. Datos entalpía y entropía de las reacciones para la HDO de guayacol reportadas en la literatura.</u>	62
<u>Apéndice G. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K para el catalizador estudiado.</u>	63
<u>Apéndice H. Comparación del catalizador sintetizado por Redondo (2017) con el catalizador actual.</u>	64
<u>Apéndice I. Quimisorción volumétrica de H₂ para el catalizador estudiado</u>	65
<u>Apéndice J. Efecto de la cantidad de sitios activos para todas las temperaturas</u>	66
<u>Apéndice K. Análisis ANOVA</u>	67

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DE LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAYACOL BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y CANTIDAD DE SITIOS ACTIVOS SOBRE UN CATALIZADOR DE NÍQUEL SOPORTADO EN ALÚMINA MODIFICADA CON SILICIO.*

AUTOR: DIEGO ALEJANDRO MOLINA BASTIDAS, PAOLA ANDREA SUÁREZ CHOGÓ**

PALABRAS CLAVE: Bioaceite, hidrodeseoxigenación, guayacol, catalizador de níquel, aluminosilicatos.

DESCRIPCIÓN:

A pesar de que los bioaceites obtenidos a través de la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica son una alternativa energética llamativa respecto a los combustibles fósiles, éstos poseen una alta acidez, bajo poder calorífico, alta viscosidad y una pobre estabilidad térmica, causadas por la presencia de un gran porcentaje de oxígeno en su composición. La hidrodeseoxigenación (HDO) es probablemente el método más usual para mejorar las propiedades de estos bioaceites, la cual implica temperaturas entre 200-600°C y altas presiones de H₂ sobre catalizadores heterogéneos. Para diversos estudios de HDO se ha empleado el guayacol como molécula representativa, puesto que presenta dos grupos oxigenados diferentes, hidroxilo (-OH) y metoxilo (-OCH₃). Para la HDO de guayacol se han investigado diferentes tipos de catalizadores tales como zeolitas, metales sulfurados, metales nobles y fosfuros metálicos. No obstante, estos sistemas presentan inconvenientes como la fácil desactivación del catalizador por depósitos extensos de coque o un elevado costo. Sin embargo, en un estudio previo del CICAT se reportó un catalizador de Ni/Al-Si, el cual presentó buena actividad catalítica y promisorio aplicación industrial. En este contexto, el presente proyecto se enfocó en analizar detalladamente la reactividad del guayacol en presencia del catalizador Ni/Al-Si mediante un análisis termodinámico de las rutas de reacción planteadas y un estudio de la influencia de la temperatura y número de sitios activos del catalizador sobre la HDO de guayacol. Con base en los resultados catalíticos se planteó un esquema con dos rutas de reacción, siendo la HDO mediada por hidrogenación la más favorecida. Igualmente, se observó la presencia de limitaciones difusionales en el sistema de reacción y se descartaron las limitaciones por gradientes térmicos.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D. Codirector(es) Iván Darío Mora Vergara, M.Sc. y Raúl Andrés Redondo Serrano, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF TEMPERATURE AND NUMBER OF ACTIVE SITES ON A NI CATALYST SUPPORTED ON ALUMINA MODIFIED WITH SILICON *

AUTHOR: DIEGO ALEJANDRO MOLINA BASTIDAS, PAOLA ANDREA SUÁREZ CHOGÓ**

KEYWORDS: Bio-oil, hydrodeoxygenation, guaiacol, nickel catalyst, aluminosilicates.

DESCRIPTION:

Although the bio-oils obtained through the rapid pyrolysis of lignocellulosic biomass are a striking energy alternative to fossil fuels, they have a high acidity, low calorific value, high viscosity and poor thermal stability, caused by the presence of a large percentage of oxygen in their composition. Hydrodeoxygenation (HDO) is probably the most usual method to improve the properties of these bio-oils, which involves temperatures between 200-600°C and high H₂ pressures on heterogeneous catalysts. For several studies of HDO, guaiacol has been used as a representative molecule, since it has two different oxygenated groups, hydroxyl (-OH) and methoxy (-OCH₃). For HDO of guaiacol, different types of catalysts have been investigated, such as zeolites, sulphide metals, noble metals and phosphides metals. Nevertheless, these systems have drawbacks such as the easy deactivation of the catalyst by extensive deposits of coke or a high cost. However, in a previous study of the CICAT a Ni/Al-Si catalyst was reported, which presented good catalytic activity and promising industrial application. In this context, the present project focused on analyzing in detail the reactivity of guaiacol in the presence of the Ni/Al-Si catalyst through a thermodynamic analysis of the proposed reaction routes and a study of the influence of the temperature and number of active sites of the catalyst on the HDO of guaiacol. Based on the catalytic results, a scheme with two reaction routes was proposed, with HDO mediated by hydrogenation being the most favored. Likewise, the presence of diffusional limitations in the reaction system was observed and the limitations by thermal gradients were discarded.

*Bachelor Thesis

**Faculty of Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D. Co-director(s) Iván Darío Mora Vergara, M.Sc. and Raúl Andrés Redondo Serrano, Chemical Engineer.

Introducción

El aumento en la demanda energética mundial, la disminución de las reservas de combustibles fósiles y el impacto ambiental negativo de los mismos, han ocasionado una búsqueda continua de procesos sostenibles de generación de energía. En este sentido, la biomasa lignocelulósica es una atractiva fuente de producción de combustibles renovables, por ser un recurso que se encuentra disponible en muchos países y no competir con la producción de alimentos (Leiva et al., 2017). Un componente particular de este tipo de biomasa es la lignina, cuya compleja estructura ha limitado su uso como biocombustible ya que requiere una despolimerización por medios termoquímicos, como pirólisis, gasificación o licuefacción, para convertirla en bioaceites (Jongerijs, Jastrzebski, Bruijninx, y Weckhuysen, 2012)(Demirbaş, 2001). Entre las anteriores alternativas, la pirólisis rápida ha ganado un creciente interés, puesto que ofrece importantes ventajas logísticas y económicas con respecto a otros procesos de conversión térmica (Bridgwater, Meier, y Radlein, 1999).

Los bioaceites están compuestos principalmente por agua y moléculas oxigenadas como hidroxialdehídos, hidroxicetonas, ácidos carboxílicos, éteres y fenoles (Meier, Oasmaa, y Peacocke, 1997). En general, el alto contenido de oxígeno (35-50% en peso)(Czernik, y Bridgwater, 2004) (Mohan, Pittman, y Steele, 2006) le confiere a los bioaceites propiedades indeseables como un bajo poder calorífico, alta acidez (pH 2-4), alta viscosidad y una pobre estabilidad térmica, que dificultan su almacenamiento, transporte y uso directo como combustible. Estas propiedades negativas pueden ser mejoradas mediante la remoción del oxígeno, lo que además permitiría su uso, en principio, como alternativa energética, renovable y

menos contaminante por tener bajas concentraciones de azufre y nitrógeno, en contraste con los combustibles fósiles (Lu, Li, y Zhu, 2009).

La hidrodeshidrogenación (HDO) es probablemente el método más usual para lograr la eliminación del oxígeno de los bioaceites (Furimsky, 2000). En general, este proceso implica un tratamiento a temperaturas entre 200-600°C, bajo altas presiones de H₂ (3-8 MPa) y en presencia de catalizadores heterogéneos (Huber, Iborra, y Corma, 2006). Mediante esta tecnología, los componentes del bioaceite son hidrogenados y el oxígeno se elimina en forma de agua y metanol (Bui, Laurenti, Afanasiev, y Geantet, 2011).

Debido a la compleja composición del bioaceite, la gran cantidad de agua y la presencia de fragmentos de lignina, las investigaciones relacionadas con la HDO de bioaceites utilizan en algunos casos moléculas modelo o mezclas de estas. Una molécula modelo usada generalmente es el guayacol, puesto que permite el estudio de dos grupos oxigenados, el grupo hidroxilo (-OH) y el metoxilo (-OCH₃), comúnmente encontrados en compuestos derivados de la lignina (Leiva et al., 2017).

Para la HDO de guayacol se ha investigado el empleo de zeolitas (Zhao, y Lercher, 2012), sistemas de metales sulfurados (Co, Co-Mo, Ni-Mo, etc.)(Bui et al., 2011)(Bui, Laurenti, Delichère, y Geantet, 2011)(Lin, Li, Wan, Lee, y Liu, 2011) metales nobles (Pd, Rh, Pt, etc.)(Gutiérrez, Kaila, Honkela, Slioor, y Krause, 2009)(Nimmanwudipong, Runnebaum, Block, y Gates, 2011)(Elliott, y Hart, 2009)(Ohta, Kobayashi, Hara, y Fukuoka, 2011) y fosfuros metálicos (Zhao, Li, Bui, y Oyama, 2011) como catalizadores. Sin embargo, algunos de estos sistemas presentan limitaciones significativas. En el caso de las zeolitas, aunque no se requiere hidrógeno para el proceso, su capacidad para la desoxigenación de compuestos fenólicos es

limitada debido al bajo rendimiento hacia hidrocarburos, la fácil desactivación del catalizador por depósitos de coque y la desaluminación por hidrólisis (Huber et al., 2006). En el caso de los catalizadores sulfurados (Ni-Mo, Co-Mo), se requiere adicionar H_2S para mantener la actividad catalítica. Esto contamina los biocombustibles con azufre y resulta ser un problema debido a la pérdida de sitios activos. Por otro lado, los metales nobles son altamente costosos, ocasionando una limitación de la aplicación industrial a gran escala (Yan, Yuan, Dykeman, Kou, y Dyson, 2010). Por lo tanto, es necesario desarrollar catalizadores económicos que no requieran azufre para su actividad (Bykova et al., 2012).

En respuesta a lo anterior, trabajos recientes han demostrado que los catalizadores bimetálicos soportados de Ni-Cu son activos en el hidrotratamiento catalítico de bioaceites y sus compuestos modelo (Yakovlev et al., 2009)(Ardiyanti, Khromova, Venderbosch, Yakovlev, y Heeres, 2012). En términos de actividad, estos catalizadores fueron comparables con los sistemas basados en metales nobles y mejores que los catalizadores comerciales de hidrotratamiento con sulfuros (Yakovlev et al., 2009). Sin embargo, estos catalizadores tienen baja estabilidad en medio ácido, baja estabilidad térmica y siguen mostrando una tendencia a la desactivación por deposición de coque (Ardiyanti et al., 2012).

En un reciente estudio realizado en el CICAT (Redondo, 2017), se analizó el comportamiento de catalizadores NiCu soportados en la HDO de guayacol. Se reportó que el uso de cobre no favoreció la actividad catalítica, pero sí la reacción directa de desmetilación del guayacol hacia catecol. En consecuencia, se puede presumir que los catalizadores de Cu soportados en alúmina pueden padecer problemas de desactivación por deposición de coque, debido a la acidez del soporte y la fuerte adsorción del catecol sobre éste (Centeno, Laurent, Mariano, Maggi, y

Delmon, 1997)(Laurent, y Delmon, 1994). De igual manera, se reportó que los catalizadores de Ni/Al-Si favorecieron la producción de ciclohexano, que es un producto de reacción altamente deseado en la producción de biocombustibles. En adición, comparando los resultados obtenidos con los catalizadores monometálicos de níquel y cobre, se encontró que, para un mismo soporte, el níquel es mucho más activo que el cobre. Otro de los resultados relevantes encontrados por Redondo (2017), hace referencia al efecto de la modificación de las características ácidas de los catalizadores. En la literatura se ha reportado que las propiedades físicas y químicas del soporte, en particular, su acidez, su reducibilidad y el grado de interacción de éste con el metal activo, juegan papeles importantes en la compleja química de los catalizadores metálicos soportados, afectando las vías de reacción y la distribución de productos (Bui et al., 2011). Así mismo, se ha reportado que la alúmina modificada con sílice cambia la interacción metal-soporte y, como resultado, cambia las propiedades superficiales de la fase activa (Narayanan, y Sreekanth, 1989)(Lin, y Vannice, 1993)(Houalla, y Delmon, 1980)(Bartholomew, y Farrauto, 1976). Redondo (2017) en su investigación encontró que una modificación de la alúmina con silicio disminuye la concentración de sitios ácidos Lewis (aceptan electrones) y promueve la formación de sitios ácidos Brønsted (donan protones), lo cual influye positivamente en la HDO de guayacol (Lee et al., 2012)(Zhang et al., 2013).

En este contexto, el presente proyecto se enfocó en analizar detalladamente la reactividad del guayacol en presencia del catalizador Ni/Al-Si con promisoriosa aplicación industrial reportado por Redondo (2017). Para ello, se realizó: (i) un análisis termodinámico de las rutas de reacción observadas, y, (ii) un estudio de la influencia de la temperatura y número de sitios activos del catalizador sobre la HDO de guayacol.

1. Metodología Experimental

En este capítulo se describen los procedimientos usados en el análisis termodinámico de las rutas de reacción, así como las técnicas empleadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas claves del catalizador. De igual manera, se hace una descripción del proceso, las condiciones de operación empleadas durante los experimentos catalíticos y las expresiones usadas para presentar los resultados. Cabe aclarar que el protocolo de preparación del catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con silicio fue tomado del trabajo de Redondo (2017).

1.1 Metodología para el análisis termodinámico de las rutas de reacción de HDO de guayacol

Se utilizó el software ASPEN Plus y el paquete termodinámico UNIF-DMD para estimar las constantes de equilibrio (K) de las reacciones que pueden intervenir en la HDO de guayacol a distintas temperaturas. Luego, a partir de la Ecuación de Hess (Ecuación 1), se calcularon los valores de energía libre de Gibbs (ΔG°), con el fin de evaluar la condición de espontaneidad de las reacciones propuestas. Para esto, se empleó la Ecuación 2, como se muestra a continuación:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -(RT) \ln(K) \quad \Delta G^\circ = -(RT) \ln(K) \quad (2)$$

Adicionalmente, se utilizó la Ecuación de Van't Hoff (Ecuación 3) para el cálculo de la entalpía (ΔH°) y de la entropía de cada reacción.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \ln(K) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

1.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador de Ni/Al-Si

1.2.1 Propiedades texturales. La determinación de las propiedades texturales del catalizador: área superficial específica (A_{BET}), el volumen de poro (VP) y el diámetro promedio de poro (DP) se realizó mediante el análisis de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196.15°C obtenidas mediante un equipo 3FLEXTM (Micromeritics). Antes de cada prueba, las muestras de catalizador (ca. 0.5 g) fueron desgasificadas bajo vacío durante 1 h a 100°C y durante 16 h a 300°C . El A_{BET} se determinó con base en la teoría de BET (Brunauer, Emmett, y Teller, 1938) y aplicando el criterio de Rouquerol para seleccionar los puntos experimentales donde se minimiza la constante C_{BET} (Rouquerol, Llewellyn, y Rouquerol, 2007). El volumen y el diámetro promedio de poro se calcularon utilizando el método de BJH (Barrett, Joyner, y Halenda, 1951).

1.2.2 Contenido total de níquel. El contenido total de Ni en el catalizador se determinó mediante absorción atómica (AA). Para la cuantificación, se empleó una curva de calibración Absorbancia vs. Concentración de Ni con base en patrones conocidos (ASTM International, 2014). La medición se llevó a cabo con un espectrofotómetro 240FS AA. Previo al análisis, la muestra se sometió a un proceso de digestión ácida que consistió en agregar 0.5 g de ésta en 10

mL de HNO_3 (Merck, 65%). La suspensión obtenida se mantuvo a 100°C durante 1h y se decantó. Luego, se realizó un lavado de dos porciones de agua Tipo I de 10 mL, se añadieron 5 mL más de HNO_3 a la sustancia restante y se dejó a 100°C por 30 min. Nuevamente se decantó y se lavó. Seguido de esto, se aforó la solución obtenida hasta 50 mL. Posteriormente, se realizaron dos diluciones tomando alícuotas de 3 mL y aforando hasta 50 mL con agua Tipo I, de acuerdo con un procedimiento similar realizado por Uddin et al. (2016).

1.2.3 Concentración de níquel expuesto en superficie. La cantidad de moles de Ni expuesta en superficie fue estimada mediante ensayos de quimisorción volumétrica estática de H_2 a 35°C en un instrumento 3FLEXTM (Micromeritics). Antes de cada ensayo se pesaron aproximadamente 0.5 g de muestra en un reactor de lecho fijo en forma de U hecho en cuarzo. Las muestras fueron reducidas a 300°C bajo un flujo de 60 mL/min de H_2 durante 3 h. Luego, se desgasificaron y evacuaron bajo presión de vacío hasta alcanzar la temperatura del análisis (35°C). La cantidad total y reversible de H_2 captado se obtuvo extrapolando las isothermas hasta presión cero. La diferencia entre estos dos valores resulta en la cantidad de H_2 quimisorbido, a partir de la cual se deduce la cantidad de átomos metálicos accesibles. El factor estequiométrico empleado para el Ni con respecto al H_2 fue 2 (Bartholomew y Pannel, 1980).

1.3 Actividad catalítica

Las pruebas catalíticas se realizaron con el fin de evaluar el efecto de la temperatura y la cantidad de los sitios activos sobre el *Turnover Frequency*. Inicialmente, se realizó una reacción sin catalizador (blanco) para demostrar que la reacción de HDO no se da en ausencia de

catalizador. Los resultados obtenidos se presentan en el Apéndice A. Así mismo, se realizaron ensayos preliminares con 1.55 g de catalizador a 250°C para determinar los intervalos de las variables de estudio durante las reacciones catalíticas, los cuales fueron: 190, 220 y 250°C de temperatura y 32.08, 64.15 y 96.23 μ moles de Ni, siendo estos últimos equivalentes 0.25, 0.5 y 0.75 g de catalizador. Para analizar el efecto de las dos variables objeto de estudio, se empleó un diseño experimental factorial de 3^2 con dos réplicas, como se muestra en la Tabla B (Apéndice B). Los 18 experimentos correspondientes se llevaron a cabo en un orden aleatorio, el cual se estableció mediante la herramienta Excel.

Los protocolos para las pruebas catalíticas fueron similares a los descritos en trabajos previos del CICAT (Mora, 2014)(Hernández, 2013)(Duarte, y Méndez, 2013)(Redondo, 2017). Se utilizó un reactor por lotes de acero inoxidable de 570 mL (Parr serie 4570/80) operado a una presión de H_2 de 6.9 MPa y con una velocidad de agitación de 750 rpm. La carga modelo (210 mL) estaba compuesta por 3.7% p/p de guayacol (Sigma-Aldrich, 98%), 2% p/p de dodecano (Merck, 99%) que se utilizó como estándar interno para el análisis cromatográfico y 94.3 %p/p de xileno (J.T. Baker, 99%) empleado como solvente. Antes de cada reacción, el catalizador se redujo ex-situ a 350°C durante 3h empleando un flujo de H_2 (100 mL/min). El reactor se selló inmediatamente después de agregar el catalizador reducido a la mezcla de reacción. El aire atrapado en el interior del reactor fue evacuado con un ciclo de presurización-despresurización de N_2 (1.4 MPa) verificando la ausencia de fugas. A continuación, manteniendo agitación constante, se elevó la temperatura del reactor hasta la de reacción y una vez alcanzada esta condición se adicionó H_2 hasta obtener la presión de reacción. Durante el transcurso de la reacción, se tomaron muestras periódicamente. La primera muestra se tomó inmediatamente después de presurizar con H_2 el reactor. Luego, se tomaron muestras en los tiempos correspondientes a 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 y

80 min. Las muestras líquidas se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100m x 0.25mm x 0.5µm). La entrada split-splitless fue operada a 200°C, 2.4 bar, y 85.914 cm³/min de He. El horno del instrumento fue programado con la siguiente rampa de temperatura: se inició en 90°C y luego se llevó a 130°C, se mantuvo por 0.5 min. Después, se subió la temperatura a 180°C y se mantuvo 0.5 min. Finalmente, se subió la temperatura hasta 220°C y se mantuvo por 3.0 min. La velocidad de calentamiento usada en cada etapa fue 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 algunos productos de reacción también se realizó por análisis de GC-MS usando una columna HP-1, tal como lo describió Redondo (2017).

La conversión de guayacol (GUA) se calculó con el número de moles iniciales (n_0) y las moles en un instante de tiempo determinado (n_i), como se muestra en la Ecuación 4.

$$X_{GUA} = \frac{n_i - n_0}{n_0} X_{GUA} = \frac{n_i - n_0}{n_0} \quad (4)$$

El rendimiento hacia determinado producto j (Y_j), se calculó mediante la relación de moles finales del producto j sobre las moles iniciales de guayacol.

Se definió el denominado *Turnover* como el número de moléculas de un producto específico por sitio catalítico y por unidad de tiempo (Boudart, 1995) y se calculó como se muestra en la Ecuación 5. Cabe mencionar que para hallar el *Turnover* se consideró que un sitio activo era igual a un átomo de Ni expuesto.

$$TurnOver = \frac{(n_{0,GUA})(X_{GUA})}{(N^{\circ} \text{ de sitios activos})(tiempo)}$$

$$Turnover = \frac{(n_{0,GUA})(X_{GUA})}{(N^{\circ} \text{ de sitios activos})(tiempo)} Turnover = \frac{(n_{0,GUA})(X_{GUA})}{(N^{\circ} \text{ de sitios activos})(tiempo)}$$

(5)

Para calcular valores de *Turnover Frequency* (TOF) a cero conversión, se graficaron los valores $1/Turnover$ en función del tiempo de reacción y se extrapoló a tiempo cero (Ver Apéndice C). Es importante resaltar que las gráficas en las que no se obtuvo una regresión lineal aceptable ($R^2 > 0.9$), se aproximaron a los primeros tiempos de reacción con el fin de mejorar dicho coeficiente de determinación.

1.4 Análisis estadístico de resultados

Para el análisis estadístico se tomaron en cuenta las metodologías presentadas en la literatura (Montgomery, 2004)(Wu y Hamada, 2000)(Baldovino Medrano, 2017). Se realizaron gráficas de efectos principales e interacciones de las variables contempladas en el diseño experimental (temperatura y número de sitios activos) sobre el TOF. En adición, se realizaron análisis de varianza (ANOVA) para evaluar estos efectos de acuerdo con los procedimientos descritos en literatura (Montgomery, 2004)(Baldovino Medrano, 2017)(Box & Hunter, 2005). Para el ANOVA, se comprobaron los supuestos de normalidad y varianza constante (Ver Apéndice D).

2. Análisis y Discusión de Resultados

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos del análisis termodinámico, de las técnicas empleadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas claves del catalizador y de las pruebas catalíticas realizadas.

2.1 Metodología para el análisis termodinámico de las rutas de reacción de HDO de guayacol

En la Figura 1 se presentan las rutas de reacción supuestas para la HDO de guayacol reportadas en la literatura (Bui et al., 2011)(Lee et al., 2012). En general, puede considerarse que existen dos posibles rutas de reacción: una que llamaremos HDO directa, en la que se pueden presentar pasos que lleven a la ruptura del enlace del grupo metilo o metoxi del guayacol, por desmetilación R1 o desmetoxilación R6, respectivamente; seguida de deshidroxilación de la molécula, R2 y R3, para obtener benceno. Posteriormente, el benceno podría hidrogenarse R5, para obtener ciclohexano. Otra posible alternativa es la hidrogenación y deshidroxilación simultánea R4 de la molécula para producir ciclohexano. La segunda ruta general la denominaremos HDO mediada por hidrogenación y en ella el anillo aromático se hidrogena en un paso R7, previo a la desmetoxilación R8, y posterior deshidroxilación R9, para obtener, nuevamente, ciclohexano. En la Tabla E (Ver Apéndice E) se observan las constantes de

equilibrio calculadas por ASPEN Plus a distintas temperaturas, empleadas para el cálculo del ΔG° , ΔH° y ΔS° de las rutas de reacción planteadas en la Fig.1.

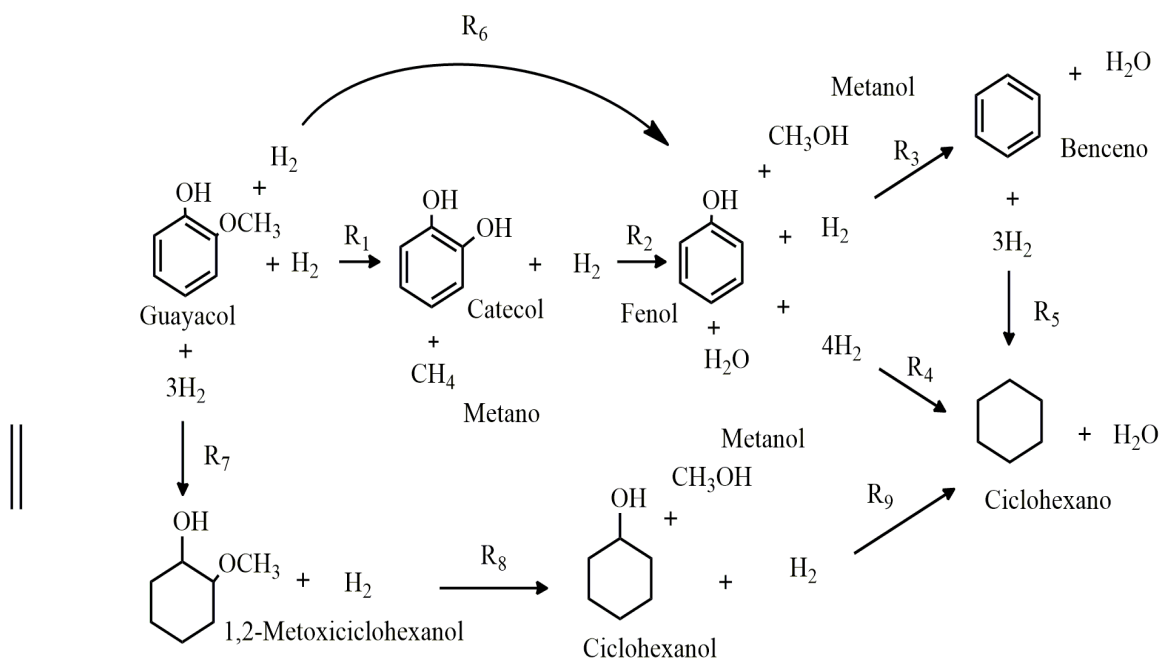


Figura 1. Esquema de las rutas de reacción de la HDO de guayacol con base en la literatura (Bui et al., 2011)(Lee et al., 2012).

Con los valores de las constantes de equilibrio, se calcularon las curvas de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura presentadas en la Figura 2 para cada una de las reacciones consideradas en el esquema de la Figura 1. En general, se encontró que todas las reacciones del esquema son espontáneas ($\Delta G^\circ < 0$) en el rango de temperatura estudiado. Igualmente, se pudo inferir que las reacciones de hidrogenación (R5 y R7) son las menos favorecidas termodinámicamente, puesto que sus valores de ΔG° están más cercanos a 0.

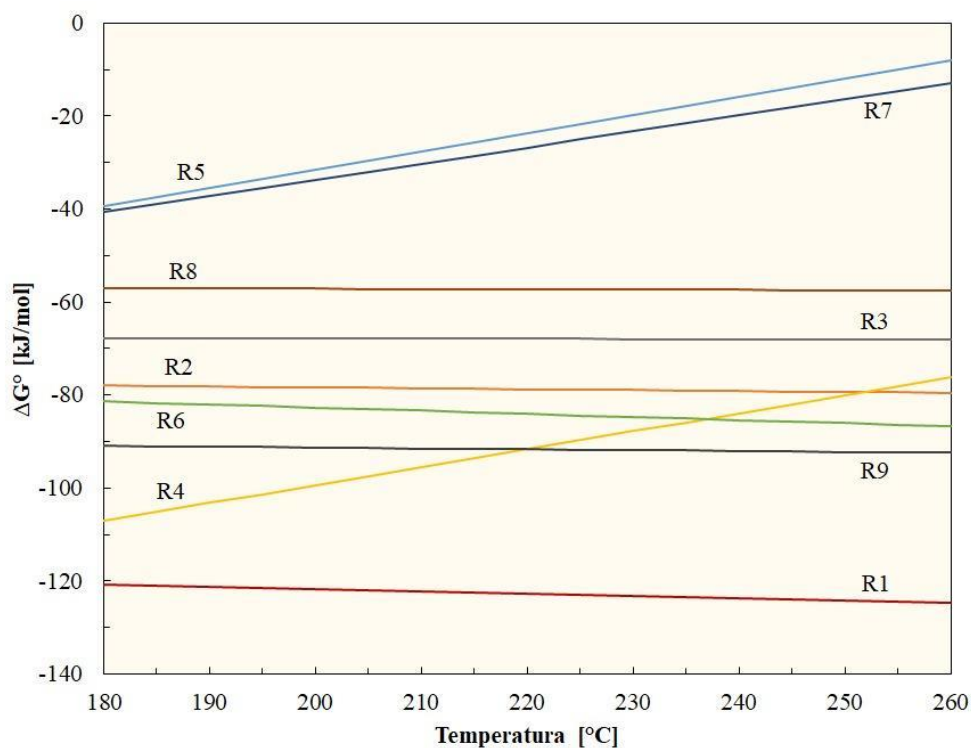


Figura 2. Gráfica de la ΔG° vs. Temperatura de cada reacción propuesta de la HDO de guayacol.

La Figura 3 presenta el $\ln(K)$ en función de $1/T$ para cada una de las reacciones consideradas en la Fig. 1. La pendiente de todas las reacciones fue positiva, es decir, la entalpía de reacción es negativa ($\Delta H^\circ < 0$) y por tanto, son de naturaleza exotérmica. De hecho, se determinó que las reacciones marcadas como R1, R4, R5 y R7 son las más exotérmicas de todas. Por otro lado, se determinó que para R1, R2, R3, R6, R8 y R9 la entropía de reacción es positiva, lo cual va en línea con su espontaneidad. En contraste, las entropías de reacción para R4, R5 y R7, es decir, para las reacciones de hidrogenación, fueron negativas, lo cual indica que son espontáneas solo a bajas temperaturas, como por ejemplo el rango estudiado. Por lo tanto, un aumento de

temperatura produce un aumento en el ΔG° para estas reacciones de hidrogenación, porque estas implican un cambio negativo en la entropía; en otras palabras, aumentar la temperatura de reacción disminuye el grado de reducción (Petitjean et al., 2017). Los datos de entalpía y entropía se encuentran en la tabla F (ver Apéndice F).

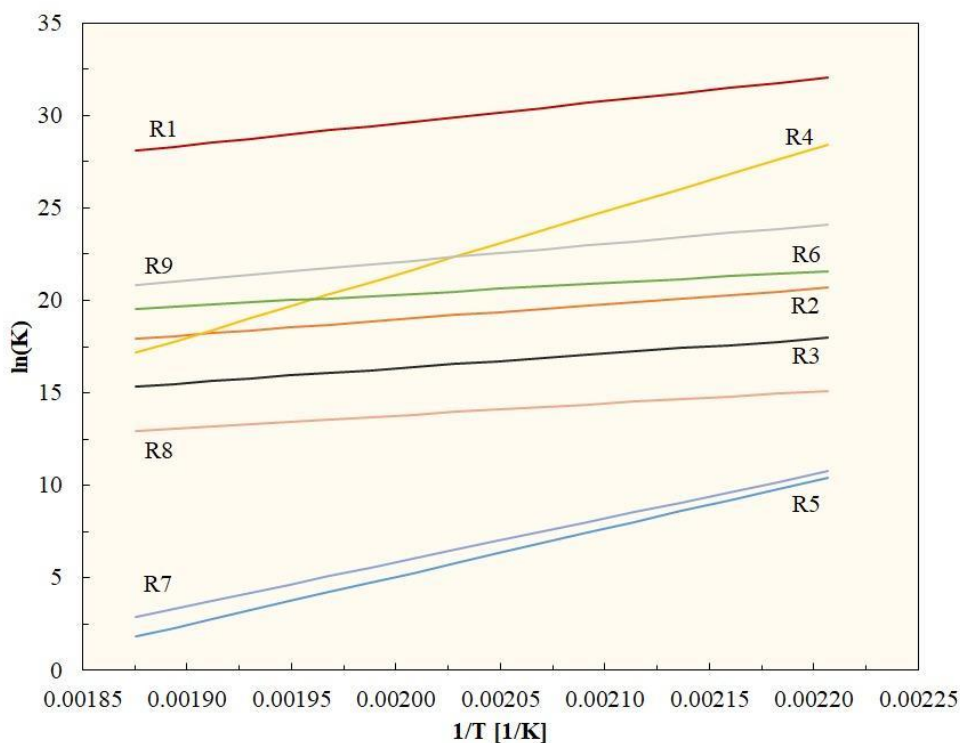


Figura 3. Gráfica de $\ln(K)$ vs. Inverso de temperatura de las reacciones de HDO de guayacol.

En general, se observó que la ruta de HDO directa es más favorecida termodinámicamente puesto que las reacciones más espontáneas (R1, R4 y R6) hacen parte de ésta; en comparación con la ruta de HDO mediada por hidrogenación, la cual contiene dos de las reacciones menos espontáneas (R7 y R8).

2.2 Propiedades fisicoquímicas del catalizador de Ni/Al-Si

2.2.1 Propiedades texturales. Teniendo en cuenta los resultados de la isoterma de fisisorción (Ver Figura G1 del Apéndice G) se determinó que el área específica del material, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro fueron $180.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ y 68 \AA , respectivamente. Dicho resultado demuestra la reproducibilidad de la síntesis del material, puesto que el catalizador sintetizado por Redondo (2017) tuvo resultados similares en cuanto a propiedades texturales (Ver Tabla H del Apéndice H).

2.2.2 Contenido total de níquel. El análisis de los resultados de absorción atómica permitió evidenciar que el contenido total de Ni en el catalizador es aproximadamente 17% p/p, cercano al valor teórico (19%), indicando así que el método de preparación adaptado de Cho y Regalbutto (2015) fue efectivo para la incorporación y retención del metal en el soporte.

2.2.3 Concentración de níquel expuesto en superficie. La Figura I1 (Ver Apéndice I) muestra la gráfica de las isotermas de quimisorción volumétrica estática de H_2 a 35°C del catalizador. A partir de estos resultados, se calcula el número de moléculas de gas requerido para cubrir el área de la superficie activa de níquel, el cual permite conocer la concentración molar de metal expuesto en superficie (moles de Ni expuestas/g de catalizador). Para el caso de estudio, la concentración de níquel expuesto en superficie fue $128.3 \text{ } \mu\text{moles de Ni/g de catalizador}$. En catalizadores metálicos, se asume que esta cantidad corresponde al número de sitios activos del catalizador (Boudart, 1985).

2.3 Actividad catalítica

La actividad del catalizador a distintas temperaturas y número total de sitios activos se encuentra reportada en la Tabla 1. Los productos de reacción observados y cuantificados en los ensayos catalíticos fueron: 2-metoxiciclohexanol, ciclohexanol, fenol, benceno y ciclohexano, siendo esta distribución de productos análoga a la obtenida por Redondo (2017). A partir de los productos de reacción observados, se planteó un esquema de reacción para la HDO de guayacol sobre el catalizador de estudio, Figura 4.

Tabla 1

Datos de actividad del catalizador para las distintas temperaturas y sitios activos

Temperatura [°C]	Nº sitios activos [µmol Ni]	TOF [1/s]
190	32.08	0.1884
190	32.08	0.0751
190	64.15	0.1137
190	64.15	0.0975
190	96.23	0.0763
190	96.23	0.0925
220	32.08	0.3612
220	32.08	0.2939
220	64.15	0.2498
220	64.15	0.2053
220	96.23	0.3043
220	96.23	0.2924
250	32.08	0.5273
250	32.08	0.5296
250	64.15	0.5174
250	64.15	0.5600
250	96.23	0.4621
250	96.23	0.4998

La Figura 4 muestra dos rutas de reacción análogas a las reportadas en la literatura y analizadas previamente (Figura 1); la HDO directa y la HDO mediada por hidrogenación: en la primera se dan la desmetoxilación, deshidroxilación e hidrogenación (reacciones R1, R2 y R3) respectivamente y en la segunda ruta se dan la hidrogenación, desmetoxilación e deshidroxilación (R4, R5 y R6) respectivamente, ambos casos llegando a la producción de ciclohexano.

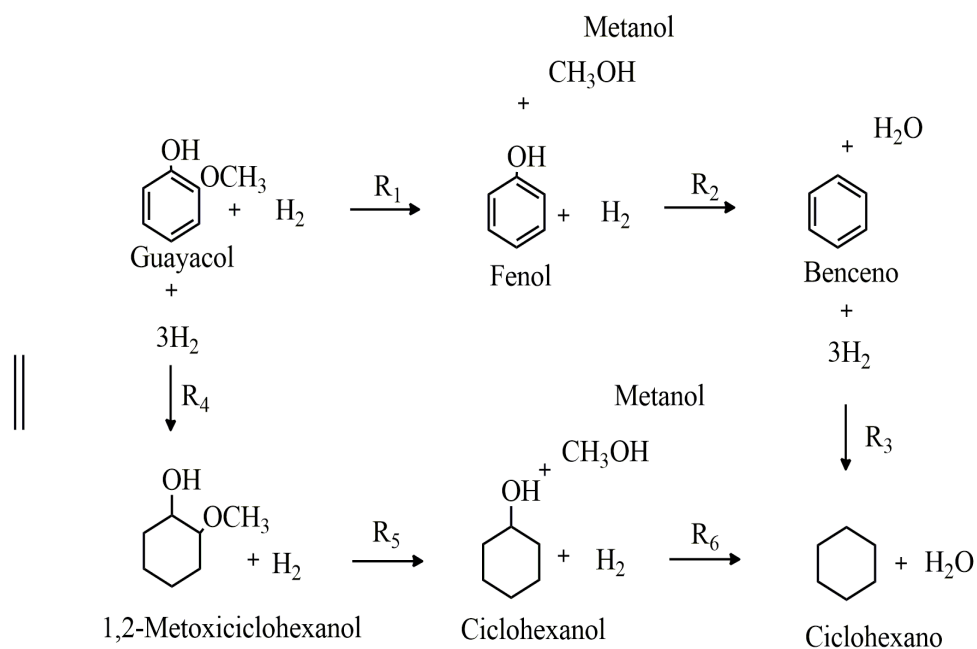


Figura 4. Esquema de reacción de HDO de guayacol con el catalizador estudiado.

Al realizar una comparación entre los esquemas de las Figuras 1 y 4, se observa que en la ruta de HDO directa no se produjo catecol como producto intermedio en la reacción de HDO de guayacol con el catalizador estudiado. Esto puede ser causado por la modificación de la alúmina con el silicio, puesto que se ha reportado (Redondo, 2017) que al impregnar el silicio a la

superficie de la alúmina se disminuye la concentración de sitios ácidos Lewis, los cuales favorecen la desmetilación del guayacol produciendo catecol (Bui et al., 2011). Por otro lado, la ausencia de catecol en la ruta de reacción representa una ventaja, debido a que este conlleva a la formación de otros productos metilados y pesados, los cuales son precursores de coque (Centeno et al., 1997)(Mora, Méndez, Duarte, y Giraldo, 2014)(Laurent y Delmon, 1994).

2.3.1 Efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica. La Figura 5 presenta la conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo. La Figura 5a) muestra una reacción realizada a 190°C y en presencia de 96,23 μ moles expuestas de Ni; bajo estas condiciones, solamente se observaron 1,2-metoxiciclohexanol y ciclohexanol como productos de reacción, asociados con la ruta de HDO mediada por hidrogenación, siendo la HDO directa insignificante a esta temperatura de reacción. Por otro lado, la conversión de guayacol fue relativamente baja (~30%, t=80 min) a estas condiciones. En la Figura 5b) se presenta una reacción realizada a 220°C y en presencia de 96,23 μ moles expuestas de Ni; a esta temperatura se observaron principalmente el 1,2-metoxiciclohexanol y ciclohexanol en una proporción mayor en comparación a 190°C y, el ciclohexano en una baja cantidad en contraste con los otros productos. En este caso, el ciclohexano fue atribuido a la ruta de HDO mediada por hidrogenación, puesto que no se observaron los productos de la ruta de HDO directa. Respecto a la conversión de guayacol, se evidenció un aumento significativo de la misma (~60%, t=80 min) conforme al aumento de temperatura de reacción. En la Figura 5c) se muestra una reacción realizada a 250°C y en presencia de 96,23 μ moles expuestas de Ni; se evidenció que la ruta de HDO directa tuvo poca relevancia a esta temperatura, aunque los productos de reacción hayan sido detectados, en

comparación con los productos de la ruta de HDO mediada por hidrogenación que se encontraron en mayor proporción a esta temperatura de reacción, donde el rendimiento hacia ciclohexano fue aproximadamente de 0.15, siendo este un valor significativo. En este caso, la conversión de guayacol fue de aproximadamente 80%, $t=80$ min.

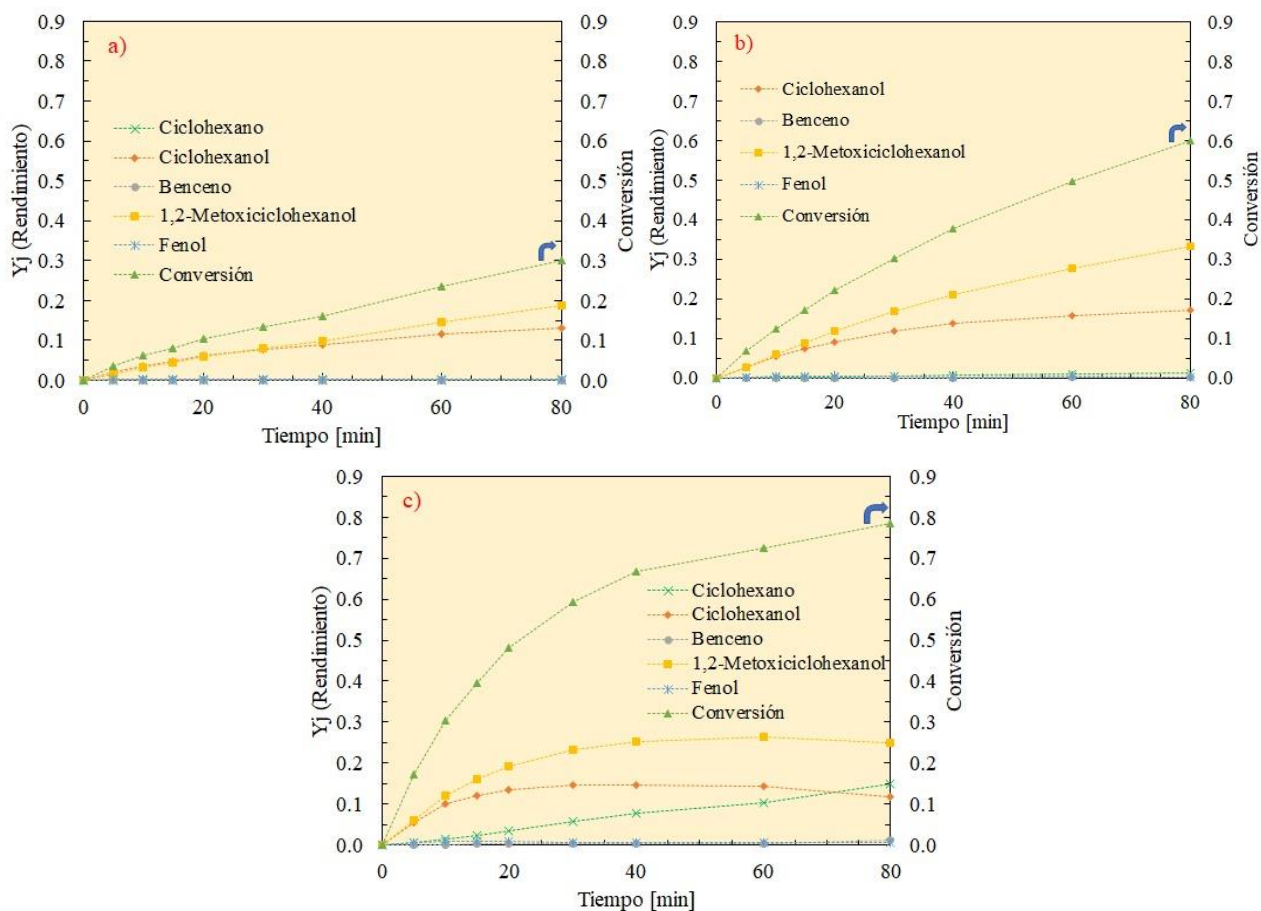


Figura 5. Gráfica de la conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción vs. tiempo: a) 190°C y 96,23 μ moles de Ni, b) 220°C y 96,23 μ moles de Ni, c) 250°C y 96,23 μ moles de Ni.

En general, se puede concluir entonces que la ruta de HDO mediada por hidrogenación fue favorecida con el catalizador Ni/Al-Si, ya que el 1,2-metoxiciclohexanol y el ciclohexanol fueron los productos que se encontraron en mayor proporción. Este comportamiento se atribuye a la alta actividad del Ni para la reacción de hidrogenación (Stanislaus, y Cooper, 1994). El resultado obtenido anteriormente es favorable para la HDO de guayacol, puesto que la remoción del oxígeno es más fácil si existe primero una hidrogenación del anillo aromático, ya que el enlace Radical-Oxígeno (339 kJ/mol) tiene una energía de disociación menor con respecto al enlace Aromático-Oxígeno (422 kJ/mol), indicando que la ruta hidrogenación-desoxigenación del guayacol en catalizadores con buena actividad de hidrogenación es preferible ante la desoxigenación directa (Furimsky, 2000). Por otro parte, se evidenció que a 250°C los productos obtenidos de la HDO directa empezaron a ser significativos. De hecho, de acuerdo con Lee et al. (2012), el rompimiento de los enlaces C-OCH₃ y C-OH solamente ocurriría a temperaturas superiores a 250°C.

2.3.2 Efecto de la cantidad de sitios activos sobre la actividad catalítica. La Figura 6 muestra la conversión de guayacol en función del tiempo para distintas cantidades de sitios activos a 250°C; se observó que el aumento de la cantidad de sitios activos es directamente proporcional a la conversión de guayacol, siendo este un comportamiento esperado. Para las otras temperaturas de reacción se observaron las mismas tendencias respecto al aumento de conversión (ver Apéndice J).

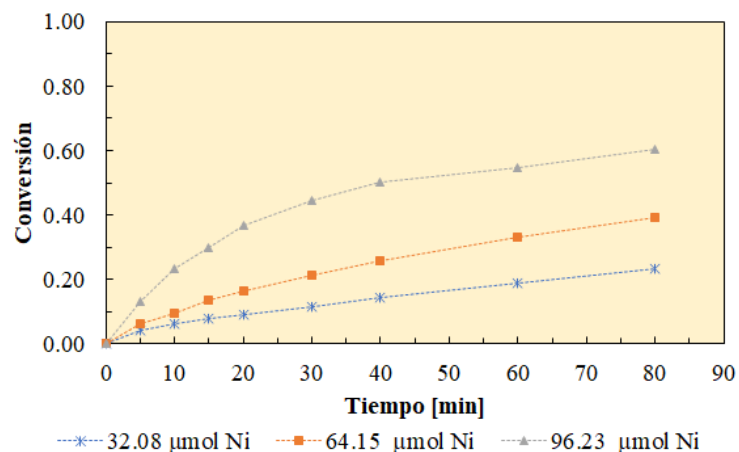


Figura 6. Gráfica de conversión vs. Tiempo para distintas cantidades de sitios activos a 250°C.

2.4 Análisis estadístico de resultados

Los efectos de la temperatura y cantidad de sitios activos sobre el TOF se muestran en la Figura 7. En particular, la Fig. 7a) es una gráfica de efectos principales (Montgomery, 2004)(Wu y Hamada, 2000)(Baldovino Medrano, 2017) para la temperatura y la Fig. 7b) una gráfica de efectos principales para el número de sitios activos. De acuerdo con la Fig. 7a), el TOF aumentó proporcionalmente con la temperatura. Lo anterior es consistente con la Ecuación de Arrhenius, la cual establece que un aumento en la temperatura de reacción produce un aumento en la magnitud de la constante de velocidad de reacción y, por ende, en el TOF (Ertl, Knözinger y Weitkamp, 2008). En cuanto al efecto de la cantidad de sitios activos, Fig. 7b), los resultados mostraron que bajo las condiciones de reacción estudiadas, este factor no influyó significativamente sobre el TOF. Este resultado no está en concordancia con lo esperado para pruebas catalíticas realizadas bajo condiciones cinéticas (Boudart y Djega-Mariadassoucon,

1984)(Davis y Davis, 2002), y, en consecuencia, se sugiere la interferencia de limitaciones por transferencia de masa en los resultados catalíticos.

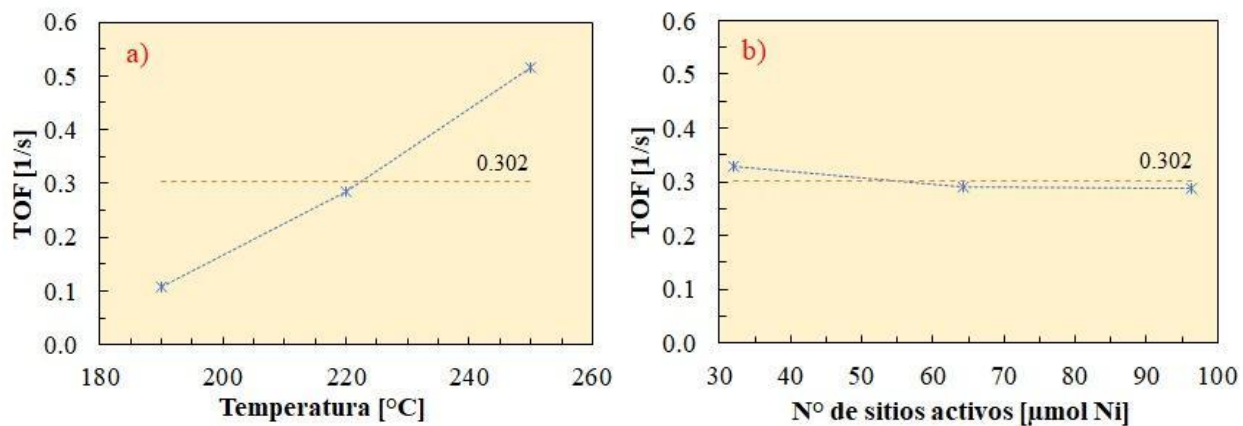


Figura 7. Gráficas de efectos principales sobre el TOF: a) Efecto de la temperatura y b) Efecto de la cantidad de sitios activos.

Es de interés revisar la influencia conjunta de las variables estudiadas (interacciones) sobre los resultados catalíticos. La Figura 8, muestra las gráficas de Cantidad de sitios activos×Temperatura (Fig. 8a) y su recíproco Temperatura×Cantidad de sitios activos (Fig. 8b).

Según la Fig. 8a), la presencia de una interacción no es del todo clara, puesto que la intersección solamente se dio por parte de una curva (64.15 μmoles de Ni). Con base en la Fig. 8b), se descartó la interacción de ambas variables, ya que no existe intersección entre ninguna de las curvas.

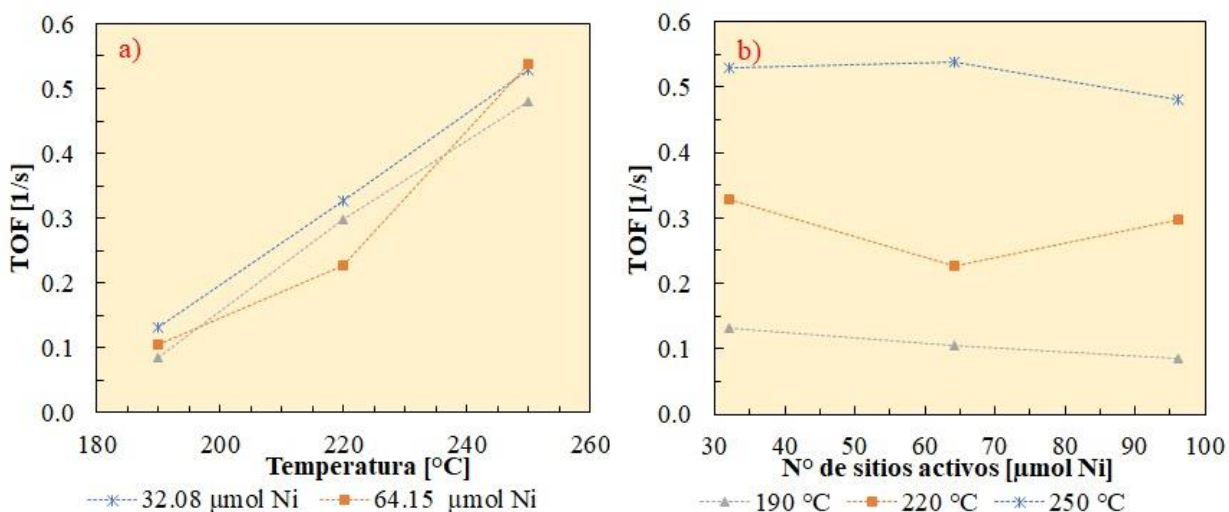


Figura 8. Gráficas de interacción: a) Cantidad de sitios activos×Temperatura y b) Temperatura×Cantidad de sitios activos, con respecto al TOF.

El análisis cualitativo presentado hasta aquí fue corroborado cuantitativamente mediante una prueba ANOVA (Ver Apéndice K). En conclusión, el análisis estadístico mostró que la temperatura tuvo relevancia sobre los resultados catalíticos y, la cantidad de sitios activos y la interacción de estas dos variables no fueron significativas sobre los valores de TOF obtenidos. Dados estos resultados, se decidió analizar mediante un criterio más riguroso la presencia de limitaciones difusionales y térmicas bajo las condiciones estudiadas.

2.5 Evaluación de limitaciones difusionales y térmicas

Para determinar la presencia de limitaciones difusionales y térmicas se empleó el criterio de Madon-Boudart el cual se basa en el criterio de Koros-Nowak (Koros y Nowak, 1967) que indica que el sistema funciona sin limitaciones de transporte de masa cuando el aumento del número de

sitios activos en el medio de reacción es proporcional al incremento de la actividad. Para reacciones con catalizadores metálicos soportados, el criterio de Madon-Boudart requiere la preparación de al menos dos concentraciones variables de sitios activos (Singh y Vannice, 2001). En general, el método consiste en trazar el logaritmo natural del TOF en función del logaritmo natural del inverso de la concentración de los sitios activos. Para la curva obtenida, se dice que existen limitaciones de transporte de masa intraporosas; i.e. internas, si la pendiente es de ca. 0.5, mientras que, si la pendiente es cercana a cero, se tendrán limitaciones de transporte de masa intrapartículas; i.e. externas. Cuando la pendiente de la curva trazada es mayor que 0.5, se descarta la existencia de limitaciones de transporte de masa. Por otro lado, si las gráficas que se construyen a diferentes temperaturas son paralelas entre sí, también se pueden descartar las limitaciones de transporte de calor (Madon y Boudart, 1982).

La Figura 9 muestra $\ln(\text{TOF})$ en función de $\ln(1/\text{mol Ni})$. La pendiente de la curva obtenida fue aproximadamente 0.12, por ende, de acuerdo con el criterio de Madon-Boudart, el sistema de reacción se encuentra principalmente bajo la influencia de limitaciones de transferencia de masa externas.

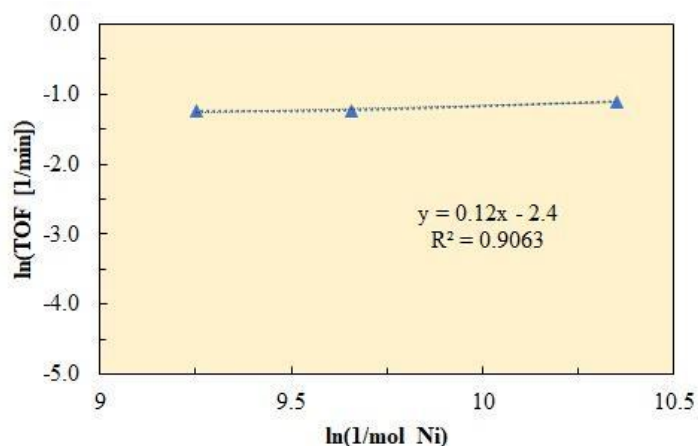


Figura 9. Gráfica del criterio de Madon-Boudart: $\ln(\text{TOF})$ vs. $\ln(1/\text{mol Ni})$.

La presencia de limitaciones difusionales a las condiciones de reacción estudiadas demuestra que el sistema se rige por efectos de transferencia de masa y no por la velocidad de reacción intrínseca del catalizador, es decir, los valores de TOF obtenidos son aparentes.

Cabe resaltar que para realizar un estudio cinético de reacciones catalíticas, es fundamental modelar la cinética utilizando datos libres de efectos de transferencia de masa para que las expresiones cinéticas sean válidas; Por ello, se recomienda ser cuidadoso con los estudios cinéticos encontrados en la literatura (Liu, Wang, Smith, y Kim, 2017)(Nimmanwudipong, Runnebaum, Block, y Gates, 2011)(Ferrari, Delmon, y Grange, 2002)(Jahromi, y Agblevor, 2018), puesto que muchos de estos no reportan si el sistema trabaja en ausencia de limitaciones difusionales.

En la Figura 10 se presenta $\ln(\text{TOF})$ vs. $\ln(1/\text{mol Ni})$ para la evaluación de limitaciones térmicas. Se puede decir que las curvas obtenidas son aproximadamente paralelas, con lo cual, se

puede descartar la existencia de limitaciones por transferencia de calor. Lo anterior podría haberse esperado, puesto que los gradientes de temperatura tienden a minimizarse en fase líquida, porque las capacidades y conductividades térmicas en esta fase son de un gran orden de magnitud en comparación con los sistemas en fase vapor, los cuales sí presentan generalmente gradientes térmicos (Singh y Vannice, 2001).

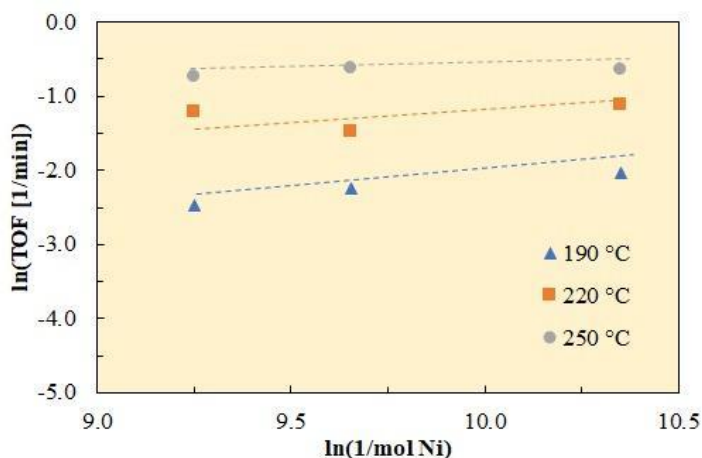


Figura 10. Gráficas del criterio de Madon-Boudart: $\ln(\text{TOF})$ vs. $\ln(1/\text{mol Ni})$ para la evaluación de limitaciones térmicas.

3. Conclusiones

Se realizó un estudio detallado de la reactividad del guayacol en presencia del catalizador Ni/Al-Si, mediante un análisis termodinámico de las rutas de reacción observadas, y un estudio de la influencia de la temperatura y número de sitios activos del catalizador sobre la HDO de guayacol.

Los ensayos catalíticos permitieron establecer dos rutas de reacción: la HDO directa y la HDO mediada por hidrogenación, de las cuales se demostró su viabilidad por medio de un análisis termodinámico. En general, se observó que los productos en mayor proporción fueron 1,2-metoxiciclohexanol y ciclohexanol, por ende, es probable que la ruta más favorecida haya sido la HDO mediada por hidrogenación.

Se encontró que la temperatura fue una variable influyente sobre los resultados catalíticos y que a mayor temperatura se consiguieron mayores valores de TOF. Por otro lado, el número de sitios activos del catalizador no tuvo influencia significativa sobre esta variable respuesta bajo las condiciones de reacción estudiadas. Finalmente, mediante el criterio de Madon-Boudart se demostró principalmente la presencia de limitaciones difusionales externas y se descartaron limitaciones por transferencia de calor.

4. Recomendaciones

Para futuros estudios de la HDO de guayacol sobre el catalizador Ni/Al-Si se recomienda garantizar la ausencia de limitaciones difusionales en el sistema de reacción con el fin de obtener una cinética intrínseca del catalizador.

Referencias Bibliográficas

- Ardiyanti, A. R., Khromova, S. A., Venderbosch, R. H., Yakovlev, V. A., & Heeres, H. J. (2012). Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.032>
- ASTM International. (2014). *ASTM E1835-14 Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry*. West Conshohocken, PA. Recuperado de: <https://www.astm.org/Standards/E1835.htm>
- Baldovino Medrano, V. G. (2017). *Manual Diseño de Experimentos*. Bucaramanga, Colombia.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Bartholomew, C., & Farrauto, R. (1976). Chemistry of nickel-alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, 45(1), 41–53. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3)

Bartholomew, C. H. & Pannel, R. B. (1980). The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. *Journal of Catalysis*, 65(2), 390–401. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90316-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90316-4)

Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479–1493. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

Boudart, M. (1985). Heterogeneous catalysis by metals. *Journal of Molecular Catalysis*, 30(1-2), 27–38. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)80014-6)

Boudart, M. (1995). Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 661–666. <https://doi.org/10.1021/cr00035a009>

Boudart, M. & Djéga-Mariadassou, G. (Ed.). (2016). *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton University Press.

Box, G. E. P., Hunter, J. S., & Hunter, W. G. (2005). *Statistics for Experimentes: design, innovation and discovery*. John Wiley & Sons, Inc.

Bui, V. N., Laurenti, D., Afanasiev, P., & Geantet, C. (2011). Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.025>

Bui, V. N., Laurenti, D., Delichère, P., & Geantet, C. (2011). Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.031>

Bykova, M. V., Ermakov, D. Y., Kaichev, V. V., Bulavchenko, O. A., Saraev, A. A., Lebedev, M. Y., & Yakovlev, V. A. (2012). Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.051>

Centeno, A., Laurent, E., Mariano, N., Maggi, R., & Delmon, B. (1997). Hidrotratamiento catalítico de aceites de pirólisis de la biomasa en un reactor continuo a escala banco. *Revista ION*, 14, 7-19.

Cho, H. R., & Regalbuto, J. R. (2015). The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. *Catalysis Today*, 246, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.029>

Coasne, B., Grosman, A., Ortega, C., & Simon, M. (2002). Adsorption in Noninterconnected Pores Open at One or at Both Ends: A Reconsideration of the Origin of the Hysteresis Phenomenon. *Physical Review Letters*, 88(25).
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.256102>

Czernik, S., & Bridgwater, A. V. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, 18(2), 590–598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>

Davis, M. & Davis, R. (Ed.). (2002). *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series.

Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357–1378.
[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)

Duarte, L., & Méndez, E. (2013). *Desempeño de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ modificados con Na en la hidrodeseoxigenación de bioaceites* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Elliott, D. C., & Hart, T. R. (2009). Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil. *Energy & Fuels*, 23(2), 631–637. <https://doi.org/10.1021/ef8007773>

Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (Ed.). (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH.

Ferrari, M., Delmon, B., & Grange, P. (2002). Influence of the active phase loading in carbon supported molybdenum–cobalt catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56(3), 279–290. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00492-4](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00492-4)

Furimsky, E. (2000). Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 199(2), 147–190. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00555-4)

Grosman, A., & Ortega, C. (2008). Capillary Condensation in Porous Materials. Hysteresis and Interaction Mechanism without Pore Blocking/Percolation Process. *Langmuir*, 24(8), 3977–3986. <https://doi.org/10.1021/la703978v>

Grosman, A., & Ortega, C. (2005). Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous Materials. *Langmuir*, 21(23), 10515–10521. <https://doi.org/10.1021/la051030o>

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(3-4), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>

- Hernández, L. M. (2013). *Desempeño de catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina modificada con K en la hidrodesoxigenación de bioaceites* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Houalla, M., & Delmon, B. (1980). Physicochemical characterization and reducibility of nickel oxide supported on a wide range of silica-aluminas. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(17), 2194–2199. <https://doi.org/10.1021/j100454a017>
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *ChemInform*, 37(52). <https://doi.org/10.1002/chin.200652240>
- Jahromi, H., & Agblevor, F. A. (2018). Hydrotreating of guaiacol: A comparative study of Red mud-supported nickel and commercial Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 558, 109–121. doi:10.1016/j.apcata.2018.03.016
- Jongorius, A. L., Jastrzebski, R., Bruijninx, P. C. A., & Weckhuysen, B.M. (2012). CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. *Journal of Catalysis*, 285 (1), 315-323. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.006>

- Koros, R. M., & Nowak, E. J. (1967). A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 22(3), 470. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80134-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80134-9)
- Laurent, E., & Delmon, B. (1994). Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes. *Applied Catalysis A: General*, 109(1), 77–96. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85004-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85004-6)
- Lee, C. R., Yoon, J. S., Suh, Y.-W., Choi, J.-W., Ha, J.-M., Suh, D. J., & Park, Y.-K. (2012). Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications*, 17, 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.011>
- Leiva, K., García, R., Sepúlveda, C., Laurenti, D., Geantet, C., Vrinat, M., García-Fierro, J.L., & Escalona, N. (2017). Conversion of guaiacol over supported ReOx catalysts: Support and metal loading effect. *Catalysis Today*, 296, 228-238. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.002>
- Le Page, J.F. (Ed.). (1978). *Catalyse de contact - Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*. Francia, Paris: Editorial Technip.

- Lin, S., & Vannice, M. A. (1993). Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts .I. Benzene Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 143(2), 539–553. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1297>
- Lin, Y.-C., Li, C.-L., Wan, H.-P., Lee, H.-T., & Liu, C.-F. (2011). Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Rh-Based and Sulfided CoMo and NiMo Catalysts. *Energy & Fuels*, 25(3), 890–896. <https://doi.org/10.1021/ef101521z>
- Liu, S., Wang, H., Smith, K. J., & Kim, C. S. (2017). Hydrodeoxygenation of 2-Methoxyphenol over Ru, Pd, and Mo₂C Catalysts Supported on Carbon. *Energy & Fuels*, 31(6), 6378–6388. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00452>
- Lu, Q., Li, W.-Z., & Zhu, X.-F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376–1383. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- Madon, R. J., & Boudart, M. (1982). Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21(4), 438–447. <https://doi.org/10.1021/i100008a022>
- Meier D., Oasmaa A., & Peacocke G.V.C. (1997). *Properties of Fast Pyrolysis Liquids: Status of Test Methods*. En: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. (eds) *Developments in*

- Thermochemical Biomass Conversion, 391-408. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_31
- Micromeritics. (1996-2018). *Teoría y Diseño del Chemisorb*. Norcross, USA. Recuperado de: <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ChemiSorb-2720-2750/Teor%C3%ADa-y-Dise%C3%B1o-del-Chemisorb.aspx>
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos*. LIMUSA WILEY, 2.
- Mora, I. D. (2014). *Desarrollo de catalizadores para valorización energética de bio-aceites* (tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Mora, I. D., Méndez, E., Duarte, L. J., & Giraldo, S. A. (2014). Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis A: General*, 474, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.011>
- Narayanan, S. (1989). Catalysts for chemicals. *Research and Industry*, 34(4), 296-300.
- Narayanan, S., & Sreekanth, G. (1989). Influence of support on the availability of nickel in supported catalysts for hydrogen chemisorption and hydrogenation of benzene. *Journal of*

the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 85(11), 3785. <https://doi.org/10.1039/f19898503785>

Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R. C., Block, D. E., & Gates, B. C. (2011). Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions. *Energy & Fuels*, 25(8), 3417–3427. <https://doi.org/10.1021/ef200803d>

Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R. C., Block, D. E., & Gates, B. C. (2011). Catalytic Reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen. *Catalysis Letters*, 141(6), 779–783. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0576-4>

Ohta, H., Kobayashi, H., Hara, K., & Fukuoka, A. (2011). Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts. *Chemical Communications*, 47(44), 12209. <https://doi.org/10.1039/c1cc14859a>

Petitjean, L., Gagne, R., Beach, E. S., An, J., Anastas, P. T., & Xiao, D. (2017). Quantum Chemistry Analysis of Reaction Thermodynamics for Hydrogenation and Hydrogenolysis of Aromatic Biomass Model Compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 10371–10378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02384>

Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-En-Provence, France, 26-28 May 2005, 49–56. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80008-5)

Redondo, R. (2017). *Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio* (tesis de grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Singh, U. K., & Vannice, M. A. (2001). Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review. *Applied Catalysis A: General*, 213(1), 1–24. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(00\)00885-1](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(00)00885-1)

Stanislaus, A., & Cooper, B. H. (1994). Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review. *Catalysis Reviews*, 36(1), 75–123. <https://doi.org/10.1080/01614949408013921>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Uddin, A. H., Khalid, R. S., Alaama, M., Abdulkader, A. M., Kasmuri, A., & Abbas, S. A. (2016). Comparative study of three digestion methods for elemental analysis in traditional medicine products using atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Science and Technology*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/s40543-016-0085-6>
- Wu, C. F. J., & Hamada, M. (2000). *Experiments: Planning, analysis and parameter design optimization*. John Wiley & Sons, Inc., 112.
- Yakovlev, V. A., Khromova, S. A., Sherstyuk, O. V., Dundich, V. O., Ermakov, D. Y., Novopashina, V. M., Lebedev, M. Yu., Bulavchenko, O., & Parmon, V. N. (2009). Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today*, 144(3-4), 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.002>
- Yan, N., Yuan, Y., Dykeman, R., Kou, Y., & Dyson, P. J. (2010). Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols into Alkanes by Using Nanoparticle Catalysts Combined with Brønsted Acidic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie*, 122(32), 5681–5685. <https://doi.org/10.1002/ange.201001531>
- Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Yu, Y., & Liu, Q. (2013). Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation. *Catalysis Communications*, 33, 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.011>

Zhao, C., & Lercher, J. A. (2012). Upgrading Pyrolysis Oil over Ni/HZSM-5 by Cascade Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24), 5935–5940. <https://doi.org/10.1002/anie.201108306>

Zhao, H. Y., Li, D., Bui, P., & Oyama, S. T. (2011). Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 391(1-2), 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.039>

Apéndices

Apéndice A. Reacción blanco

En la Figura A1 se muestra la gráfica de la concentración guayacol en función del tiempo para la reacción sin catalizador, donde se demuestra que la reacción de HDO no se da en ausencia del mismo.

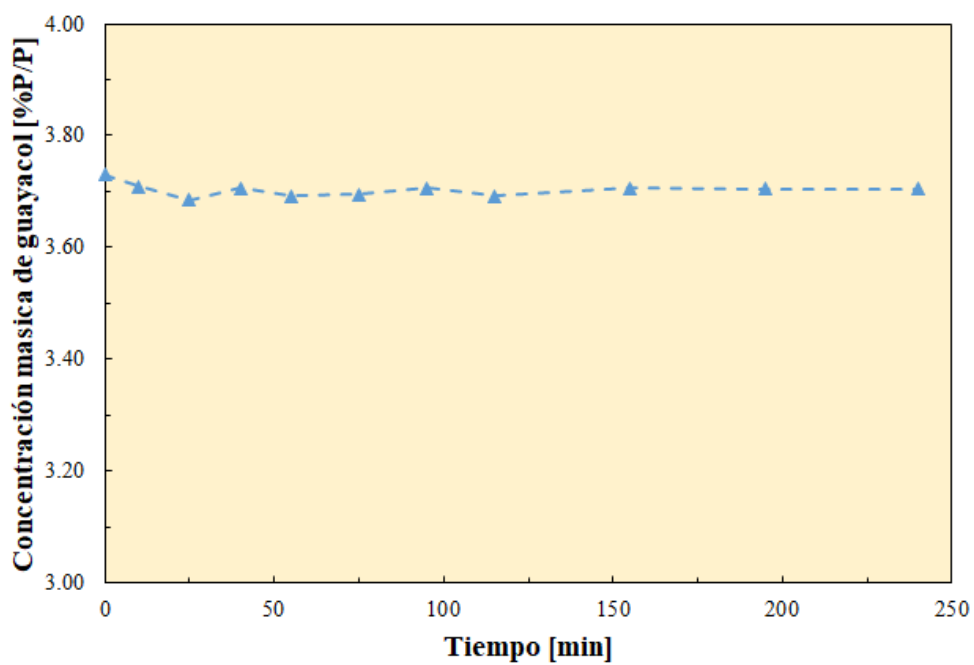


Figura A1. Gráfica de la Concentración guayacol vs. Tiempo para reacción sin catalizador a 250°C.

Apéndice B. Diseño de experimentos y aleatoriedad de los experimentos.

Se eligieron todos los experimentos con sus réplicas y, por medio de un generador de números aleatorios (Excel) se determinó en orden de ejecución de los mismos de acuerdo con la Tabla B1. El orden va desde el 1 al 18, indicando cual experimento se debe realizar; por ejemplo, el primer experimento ejecutado fue el correspondiente a una temperatura de 250°C y una cantidad de sitios activos de 96.23 μmol de Ni.

Tabla B1. Catalizador y unidades

Diseño de experimental 3² y orden de ejecución aleatoria del mismo.

N° sitios activos [μmol Ni]	TOF [1/s]					
	Temperatura [°C]					
	190		220		250	
96.23	15	2	9	10	1	3
64.15	16	7	4	14	18	13
32.08	5	8	11	17	6	12

Apéndice C. Cálculo de TOF a conversión cero

Para calcular el *Turnover Frequency* (TOF) a cero conversión, se graficó $1/\text{Turnover}$ vs. Tiempo y se extrapoló a tiempo cero (intercepto). Es importante resaltar que las gráficas en las que no se obtuvo una regresión lineal aceptable ($R^2 > 0.9$), se aproximaron a los primeros tiempos de reacción con el fin de mejorar dicho coeficiente de determinación.

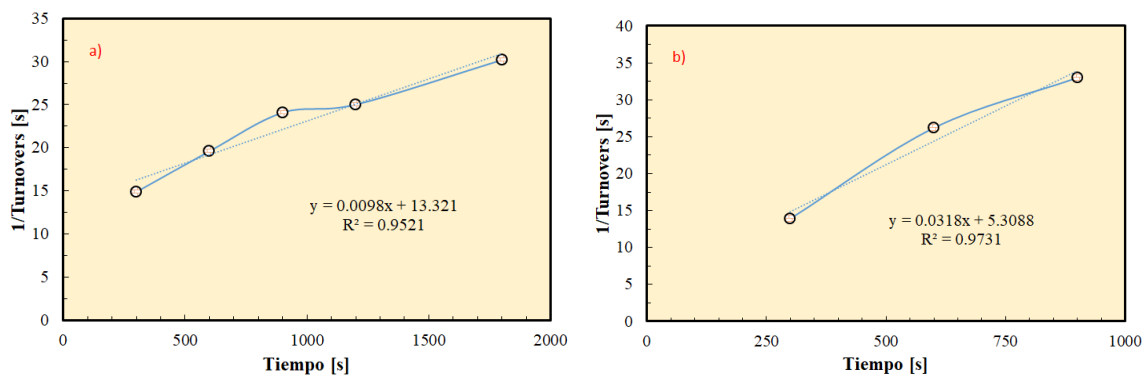


Figura C1. Gráfica del inverso *Turnover* vs. Tiempo para temperatura de 190°C y una cantidad de sitios activos de 32.08 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

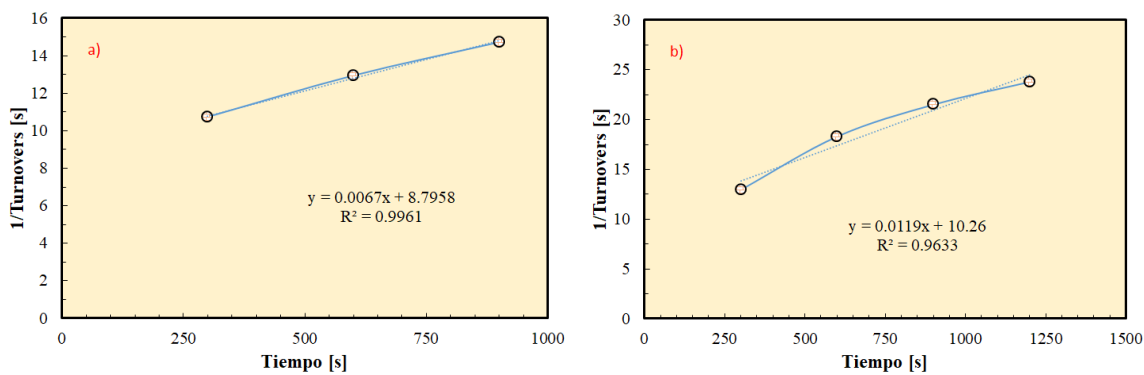


Figura C2. Gráfica del inverso *Turnover* vs, Tiempo para temperatura de 190°C y una cantidad de sitios activos de 64.15 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

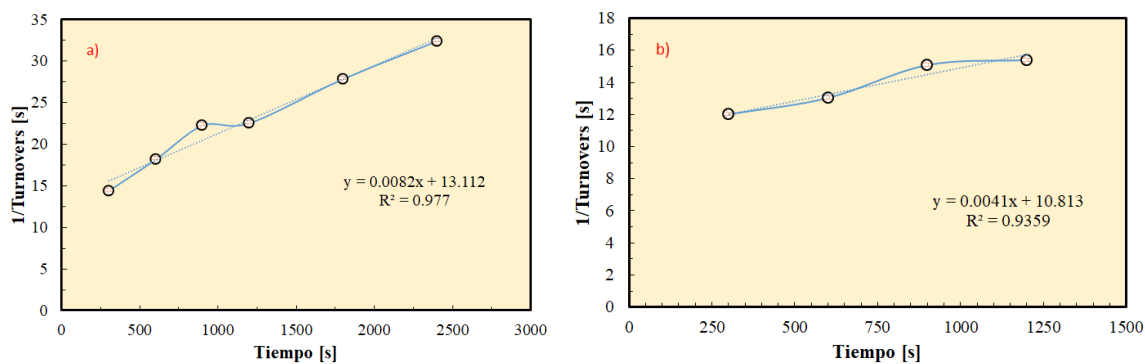


Figura C3. Gráfica del inverso *Turnover* vs. Tiempo para temperatura de 190°C y una cantidad de sitios activos de 96.23 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

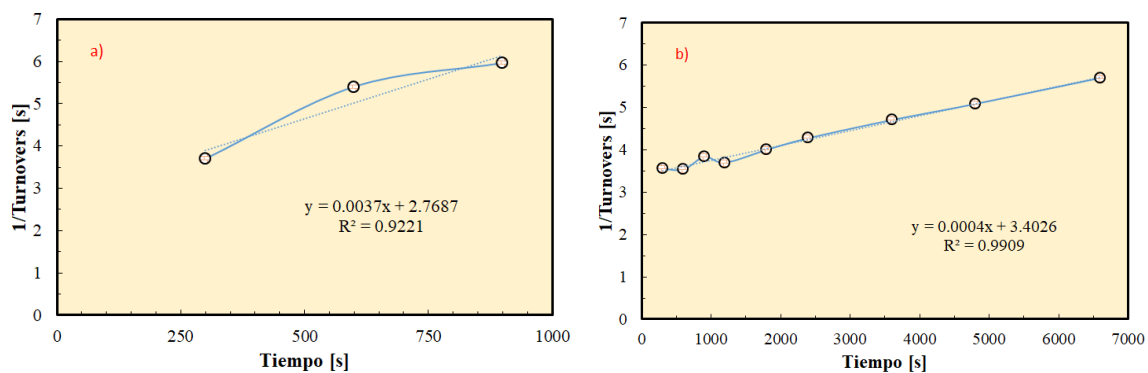


Figura C4. Gráfica del inverso *Turnover* vs. Tiempo para temperatura de 220°C y una cantidad de sitios activos de 32.08 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

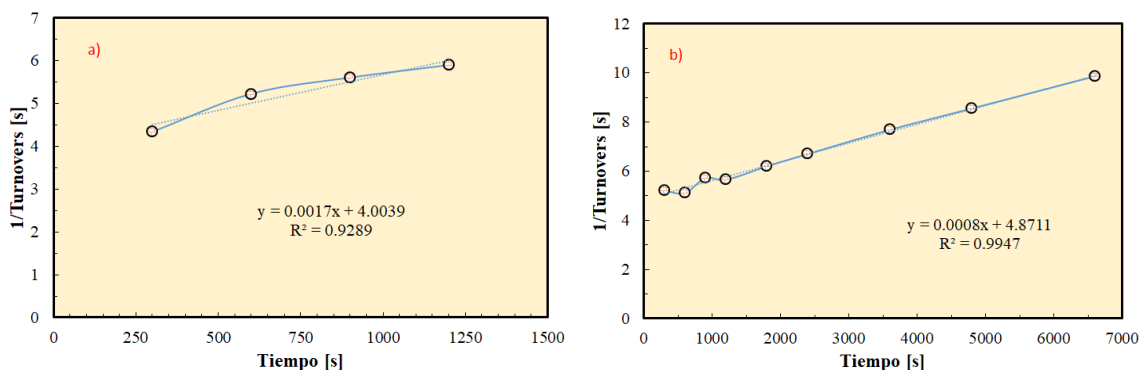


Figura C5. Gráfica del inverso Turnover vs. Tiempo para temperatura de 220°C y una cantidad de sitios activos de 64.15 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

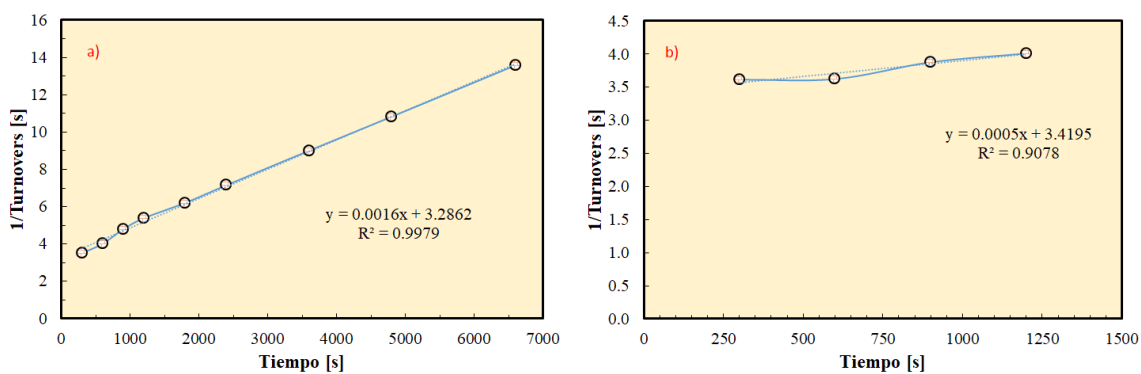


Figura C6. Gráfica del inverso Turnover vs. Tiempo para temperatura de 220°C y una cantidad de sitios activos de 96.23 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

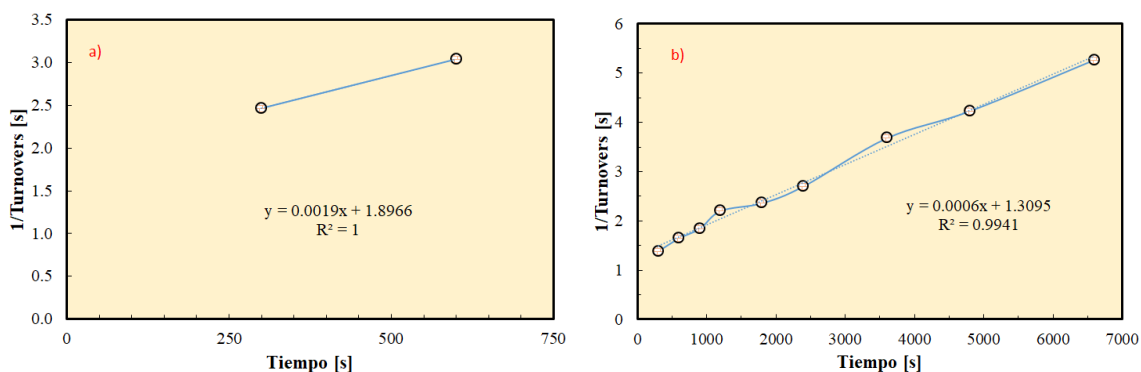


Figura C7. Gráfica del inverso *Turnover* vs. Tiempo para temperatura de 250°C y una cantidad de sitios activos de 32.08 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

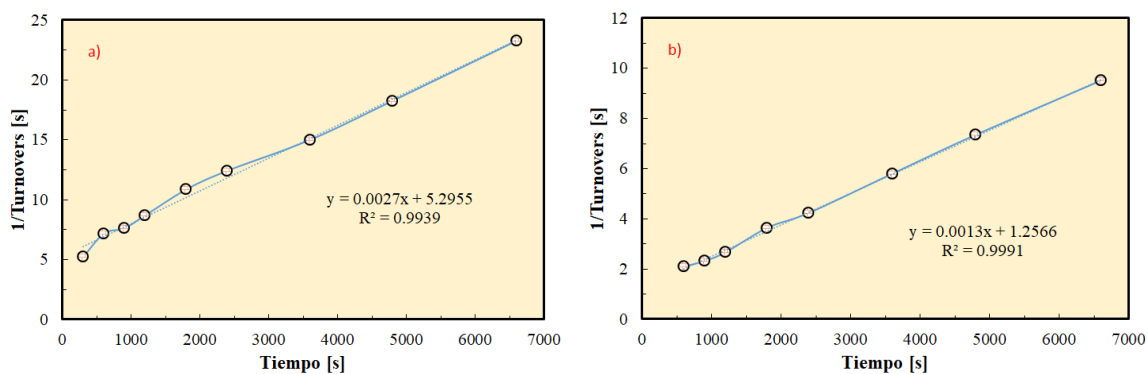


Figura C8. Gráfica del inverso *Turnover* vs. Tiempo para temperatura de 250°C y una cantidad de sitios activos de 64.15 μmoles: a) Experimento y b) Réplica.

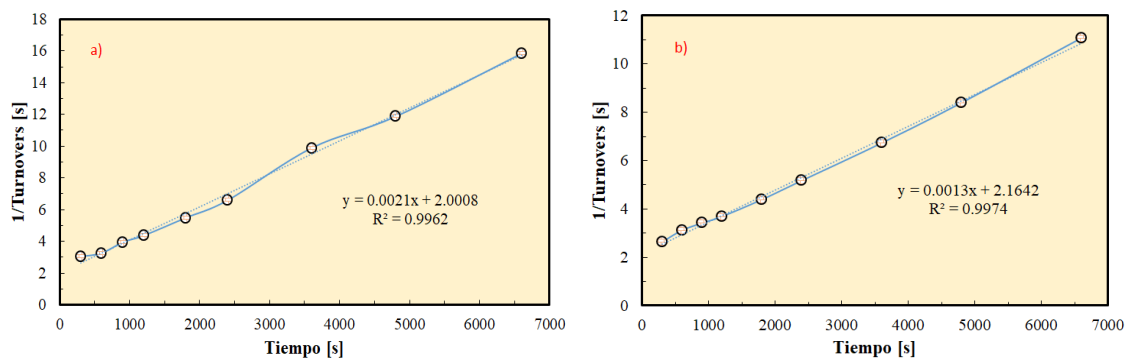


Figura C9. Gráfica del inverso *Turnover* vs. Tiempo para temperatura de 250°C y una cantidad de sitios activos de 96.23 μ moles: a) Experimento y b) Réplica.

Apéndice D. Supuesto de normalidad y varianza constante.

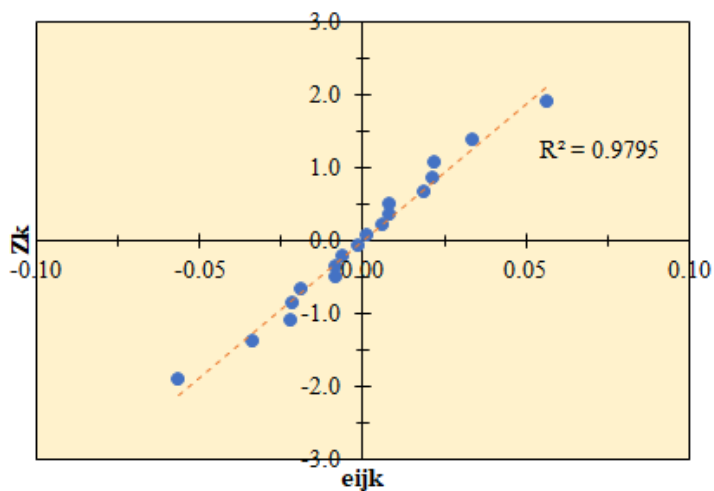


Figura D1. Gráfica de supuesto de normalidad para el TOF.

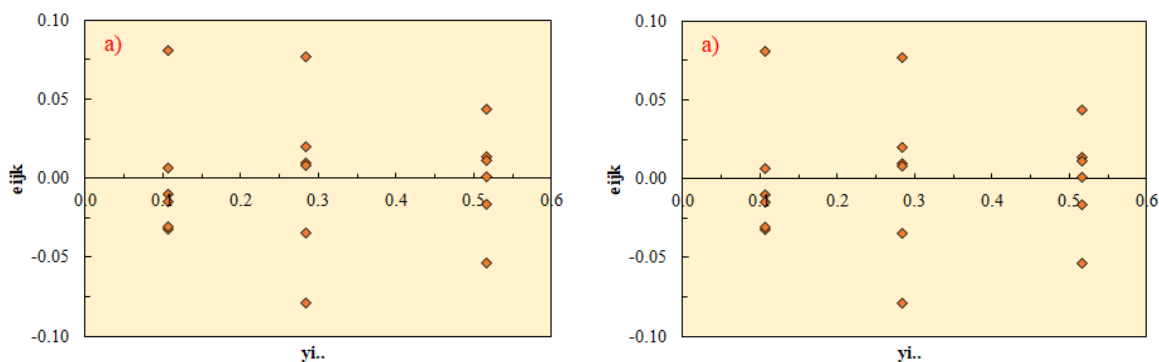


Figura D2. Gráfica de supuesto de varianza constante para el TOF en función de: a) Temperatura y b) Cantidad de sitios activos.

Apéndice E. Constantes de equilibrio obtenidas de ASPEN Plus

Para comprobar la viabilidad termodinámica de las reacciones propuestas en la literatura, fue necesario encontrar las constantes de equilibrio a distintas temperaturas, para esto se empleó el software ASPEN plus y el paquete termodinámico UNIF-DMD.

Tabla E1

Constantes de equilibrio calculadas por ASPEN Plus a distintas temperaturas para cada reacción de HDO de guayacol reportada en la literatura

T [°C]	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
180	8.15.E+13	9.60.E+08	6.37.E+07	2.16.E+12	3.39.E+04	2.37.E+09	4.68.E+04	3.67.E+06	2.98.E+10
185	6.13.E+13	7.87.E+08	5.27.E+07	9.58.E+11	1.82.E+04	2.05.E+09	2.65.E+04	3.14.E+06	2.35.E+10
190	4.64.E+13	6.48.E+08	4.38.E+07	4.33.E+11	9.88.E+03	1.77.E+09	1.52.E+04	2.70.E+06	1.87.E+10
195	3.53.E+13	5.36.E+08	3.65.E+07	1.99.E+11	5.44.E+03	1.54.E+09	8.83.E+03	2.33.E+06	1.49.E+10
200	2.70.E+13	4.45.E+08	3.06.E+07	9.27.E+10	3.03.E+03	1.34.E+09	5.18.E+03	2.02.E+06	1.19.E+10
205	2.08.E+13	3.71.E+08	2.57.E+07	4.39.E+10	1.71.E+03	1.17.E+09	3.07.E+03	1.75.E+06	9.57.E+09
210	1.61.E+13	3.10.E+08	2.17.E+07	2.11.E+10	9.74.E+02	1.03.E+09	1.84.E+03	1.52.E+06	7.73.E+09
215	1.25.E+13	2.60.E+08	1.83.E+07	1.03.E+10	5.62.E+02	9.01.E+08	1.12.E+03	1.33.E+06	6.26.E+09
220	9.76.E+12	2.19.E+08	1.55.E+07	5.08.E+09	3.27.E+02	7.93.E+08	6.82.E+02	1.16.E+06	5.10.E+09
225	7.67.E+12	1.85.E+08	1.32.E+07	2.55.E+09	1.93.E+02	6.99.E+08	4.21.E+02	1.02.E+06	4.17.E+09
230	6.05.E+12	1.56.E+08	1.13.E+07	1.29.E+09	1.14.E+02	6.18.E+08	2.62.E+02	8.92.E+05	3.42.E+09
235	4.80.E+12	1.33.E+08	9.67.E+06	6.65.E+08	6.87.E+01	5.48.E+08	1.65.E+02	7.85.E+05	2.81.E+09
240	3.82.E+12	1.13.E+08	8.30.E+06	3.46.E+08	4.17.E+01	4.86.E+08	1.05.E+02	6.92.E+05	2.32.E+09
245	3.05.E+12	9.67.E+07	7.15.E+06	1.82.E+08	2.55.E+01	4.33.E+08	6.69.E+01	6.12.E+05	1.93.E+09
250	2.45.E+12	8.29.E+07	6.17.E+06	9.71.E+07	1.57.E+01	3.86.E+08	4.31.E+01	5.42.E+05	1.60.E+09
255	1.98.E+12	7.12.E+07	5.34.E+06	5.23.E+07	9.79.E+00	3.45.E+08	2.80.E+01	4.81.E+05	1.34.E+09
260	1.60.E+12	6.14.E+07	4.64.E+06	2.85.E+07	6.15.E+00	3.08.E+08	1.84.E+01	4.28.E+05	1.12.E+09

Apéndice F. Datos entalpía y entropía de las reacciones para la HDO de guayacol reportadas en la literatura.

Tabla F1

Entalpía y entropía para cada reacción de HDO de guayacol reportada en la literatura

Reacción	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [kJ/mol·K]
<p>Guayacol + H₂ $\xrightarrow{R_1}$ Catecol + CH₄ Metano</p>	-981.30	0.049
<p>Catecol + H₂ $\xrightarrow{R_2}$ Fenol + H₂O</p>	-69.04	0.020
<p>Fenol + H₂ $\xrightarrow{R_3}$ Benceno + H₂O</p>	-65.77	0.004

origen de dicho bucle se puede explicar en términos de un desorden debido a algunas variaciones en el diámetro de poro (Coasne, Grosman, Ortega, y Simon, 2002)(Grosman y Ortega, 2005)(Grosman y Ortega, 2008).

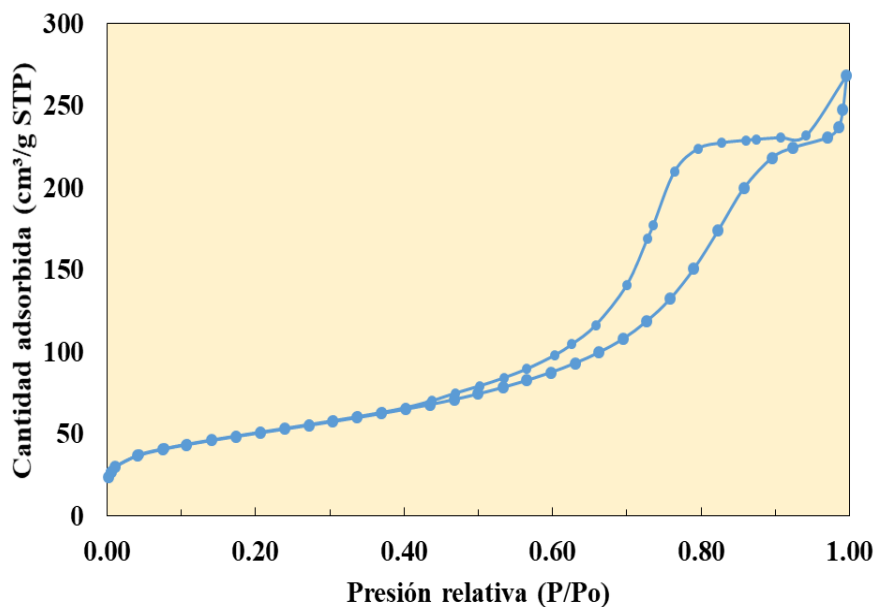


Figura G1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K para el catalizador estudiado.

Apéndice H. Comparación del catalizador sintetizado por Redondo (2017) con el catalizador actual.

Para demostrar la reproducibilidad de la síntesis del catalizador de Ni soportado en alúmina modificada con media monocapa de silicio, se realiza una comparación entre el catalizador sintetizado por Redondo (2017) y el usado para las reacciones catalíticas en el estudio actual.

Tabla H1

Propiedades texturales del catalizador

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
Actual	180	0.36	68
Anterior	174	0.37	67

Apéndice I. Quimisorción volumétrica de H₂ para el catalizador estudiado

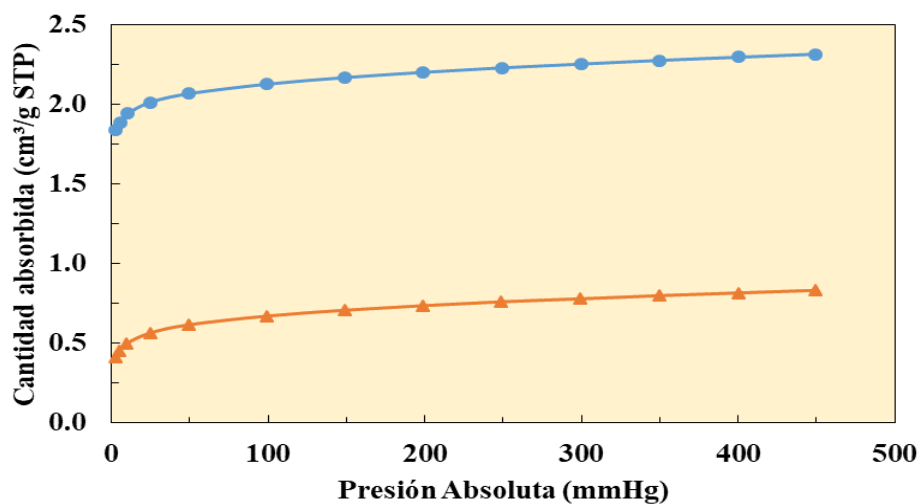


Figura 11. Isothermas de quimisorción volumétrica estática de H₂ a 35°C para el catalizador estudiado.

Apéndice J. Efecto de la cantidad de sitios activos para todas las temperaturas

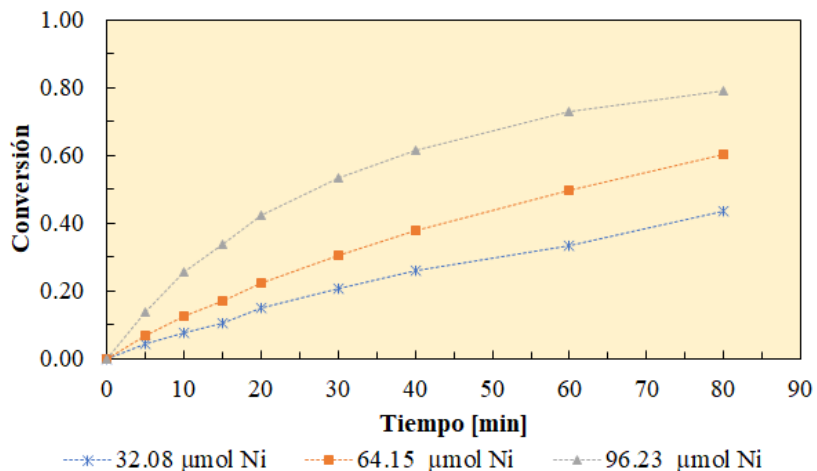


Figura J1. Gráfica de Conversión vs. Tiempo para distintas cantidades de catalizador a 190°C.

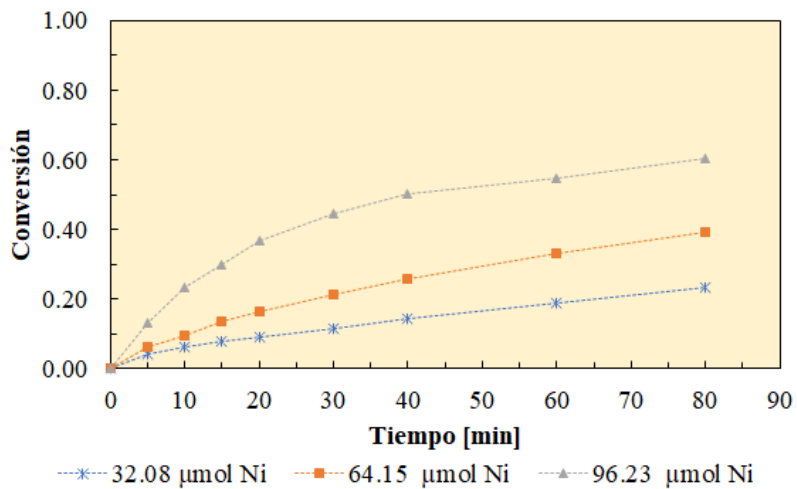


Figura J2. Gráfica de Conversión vs. Tiempo para distintas cantidades de catalizador a 220°C.

Apéndice K. Análisis ANOVA

Valores ANOVA obtenidos donde SS (Suma de cuadrados), MS (Media de la suma de cuadrados), F (Estadístico F de Fisher), El valor-p fue calculado con la función de EXCEL DISTR.F.CD (F , Grados de libertad 1, Grados de libertad 2), donde se consideró un error tipo I ($\alpha=0.005$).

Se pudo constatar mediante análisis estadístico ANOVA (Ver Apéndice K) que la temperatura (valor-p = 7.32E-5) tuvo gran relevancia sobre el TOF obtenido, resultando en su incremento con el incremento de esta variable. De la misma manera, se comprobó que la cantidad de sitios activos (valor-p = 0.66) no presentó influencia significativa sobre el TOF, lo cual implica una posible presencia de limitaciones difusionales. Adicionalmente, se confirmó que la interacción de la temperatura y número de sitios activos no fue significativa (valor-p = 0.06) sobre el TOF.

Tabla K1

Resultados ANOVA para el TOF a conversión cero

	SS	MS	F	Valor-p	Significativo
Temperatura	0.504	0.101	52.041	7.32.E-05	SI
N° sitios activos	0.006	0.001	0.662	6.66.E-01	NO
Interacción	0.010	0.010	5.269	6.15.E-02	NO
Error	0.012	0.002			
Total	0.533				