

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiCu PARA HDO DE GUAYACOL USANDO
COMO SOPORTE ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA CON ÓXIDO DE
SILICIO.**

RAÚL ANDRÉS REDONDO SERRANO

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

2017

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiCu PARA HDO DE GUAYACOL USANDO
COMO SOPORTE ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA CON ÓXIDO DE
SILICIO.**

RAÚL ANDRÉS REDONDO SERRANO

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**Prof. VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO
Doctor en Ingeniería Química**

Co-director

**IVÁN DARÍO MORA VERGARA
Magíster en Ingeniería Química**

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

2017

DEDICATORIA

A mi familia, especialmente a mi madre Elvia Clemencia Serrano Rincón y a mi tía Carmen Sofía Serrano Ramírez, por su incondicional cariño y ayuda.

AGRADECIMIENTOS

Doy mis agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander, al cuerpo docente de la Escuela de Ingeniería Química y de manera muy especial al profesor Víctor Gabriel Baldovino y al ingeniero Iván Mora, por sus valiosas enseñanzas, acertados consejos, gran paciencia y eficaz ayuda.

Así mismo, agradezco a mis compañeros de pregrado y del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por su colaboración y agradable compañía.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	14
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	19
2.1.1 Reactivos utilizados.	19
2.1.2 Preparación de los soportes.	19
2.1.3 Impregnación de los metales.	20
2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	21
2.2.1 Propiedades texturales.	21
2.2.2 Acidez.	21
2.2.3 Evaluación catalítica.	22
3. RESULTADOS	25
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	25
3.1.1 Propiedades texturales.	25
3.1.2 Acidez.	28
3.2 RESULTADOS CATALÍTICOS	30
3.2.1 Ensayos preliminares.....	30
3.2.2 Actividad catalítica.	31
3.2.3 Distribuciones de productos de reacción.	32
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
4.1 EFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA HDO DE GUAYACOL	36

4.2 EFECTO DE LAS FASES METÁLICAS EN LA HDO DE GUAYACOL.....	37
5. CONCLUSIONES	38
REFERENCIAS	39
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS.....	49

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 a 77K para materiales selectos.	26
Figura 3. Espectro ATR-IR de los 3 soportes antes de tratamiento de desgasificación.	28
Figura 4. Espectro FT-IR de los 3 soportes luego de la desorción de piridina a 150°C.	29
Figura 5. Curva de rendimiento de los productos y conversión de guayacol en función del tiempo para el catalizador Ni/A-Si(0,5). Reacción a 250°C y p _{H₂} =6.9 MPa	32
Figura 6. Ruta principal de HDO de Guayacol sobre catalizadores NiCu soportados en alúmina modificada con óxido de silicio. Reacción a 250 °C y p _{H₂} =6.9 MPa. .	33
Figura 7. Distribución de productos de reacción a isoconversion de guayacol (conversión del 25%). Reacción a 250 °C y p _{H₂} =6.9 MPa.	34
Figura 8. Rendimiento alúmina y alúmina modificada con SiO ₂	35

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Propiedades texturales catalizadores calculadas a través de isothermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K.....	27
Tabla 2. Concentración sitios ácidos en soportes luego de la desorción de piridina a 150 °C.....	30
Tabla 3. Actividad catalítica de los materiales preparados expresada en términos de la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden (k _{gua}). Reacción a 250 °C y p _{H₂} =6.9 MPa.....	31

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Síntesis de catalizadores.....	49
ANEXO B. Isotermas de adsorción desorción N ₂	53
ANEXO C. Evolución rendimientos y conversión de guayacol.	55

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiCu PARA HDO DE GUAYACOL USANDO COMO SOPORTE ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA CON ÓXIDO DE SILICIO*

AUTOR: RAÚL ANDRÉS REDONDO SERRANO**

PALABRAS CLAVES: BIOACEITES, HIDRODESOXIGENACION, GUAYACOL, ALÚMINA, SÍLICE.

DESCRIPCIÓN: Los bioaceites obtenidos de la pirolisis rápida surgen como una fuente de energía renovable. Su alto contenido de moléculas oxigenadas les confieren propiedades indeseadas para su uso como combustible. La hidrodeseoxigenación (HDO) es el tratamiento que permite mejorar su calidad. Se sintetizaron catalizadores NiCu soportados en alúmina y alúmina modificada con SiO₂. Se analizó la influencia de las fases metálicas activas sobre la HDO del guayacol (molécula modelo de los bioaceites) mediante pruebas catalíticas que se llevaron a cabo en un reactor por lotes a 250 °C, presión de H₂ de 6,9 MPa, 750 rpm de agitación y empleando una relación másica catalizador/guayacol de 0,21. La acidez de los soportes se evaluó mediante el estudio de espectros de infrarrojo de piridina adsorbida. La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores se realizó mediante el análisis de isothermas de adsorción-desorción de N₂. La adición de sílice (SiO₂) al soporte generó una disminución de los sitios ácidos Lewis, como se evidencia en las pruebas de acidez. Además, se observó un aumento en la actividad catalítica y selectividad hacia ciclohexano al impregnar mediante adsorción electrostática fuerte (SEA, Strong Electrostatic Adsorption por sus siglas en inglés) la fase metálica al soporte modificado con SiO₂.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, Ph. D. Codirector: Iván Darío Mora Vergara, Ingeniero Químico, M. Sc

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF NiCu CATALYSTS FOR GUAYACOL HDO USING ALUMINA AND ALUMINA MODIFIED WITH SILICA AS SUPPORTS*

AUTHOR: RAÚL ANDRÉS REDONDO SERRANO**

KEY WORDS: BIO OILS, HYDRODEOXYGENATION, GUAIACOL, ALUMINA, SILICA.

DESCRIPTION: Bio oils obtained from flash pyrolysis emerge as a source of renewable energy. Their high content of oxygenated molecules give them undesired properties for their use as fuel. Hydrodeoxygenation (HDO) is the treatment that improves its quality. NiCu catalysts supported in alumina and alumina modified with SiO₂ were synthesized. The influence of active metal phases on guaiacol HDO (model molecule of bio-oils) was analyzed by catalytic tests carried out in a batch reactor at 250 ° C, Hydrogen pressure of 6.9 MPa, 750 rpm of agitation and using a catalyst / guaiacol mass ratio of 0.21. The acidity of the supports was evaluated by the study of infrared spectra of adsorbed pyridine. The determination of the textural properties of the catalysts was performed by adsorption-desorption isotherms of N₂. The addition of silica (SiO₂) to the support generated a decrease in Lewis acid sites, as evidenced by acidity tests. In addition, an increase in the catalytic activity and selectivity towards cyclohexane was observed by impregnating the metal phase to the modified support with SiO₂ by strong electrostatic adsorption (SEA).

* *Work degree*

** *Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, Ph. D. Codirector: Iván Darío Mora Vergara, Ingeniero Químico, M. Sc.*

INTRODUCCIÓN

El aumento de la demanda energética mundial y el inevitable agotamiento de fuentes energéticas no renovables han hecho redirigir el enfoque industrial hacia procesos sostenibles que sean compatibles con la infraestructura y tecnología actual. Uno de los más prometedores es el uso de la biomasa lignocelulósica como materia prima para la producción de biocombustibles, ya que constituyen un ciclo de generación y consumo de CO₂ [1-6].

Una de las alternativas para el aprovechamiento de la biomasa con miras a la producción de biocombustibles es la pirólisis rápida, donde la biomasa se calienta rápidamente a temperaturas alrededor de los 500°C en un tiempo de residencia corto (~ 1 s) con una atmósfera libre de oxígeno para obtener principalmente un producto líquido llamado bioaceite [1]. Los bioaceites son una mezcla compleja de más de 300 compuestos orgánicos que incluye: ácidos, alcoholes, aldehídos, éteres, cetonas y fenoles. Su alto contenido de moléculas oxigenadas, le confiere a los bioaceites una alta acidez (pH 2~4), un bajo poder calorífico, una alta viscosidad y una pobre estabilidad térmica, pues a temperaturas cercanas a los 100°C ocurren reacciones de polimerización y policondensación [1-3]. Es necesario por lo tanto, si se contempla el uso de bioaceites como alternativa energética, explorar procesos para el mejoramiento de su calidad como biocombustibles.

Las reacciones requeridas para eliminar el oxígeno del bioaceite son similares a aquellas envueltas en el hidrotreatmento (HDT) del petróleo ya que se trata de la eliminación de heteroátomos: O, S, y N [3]. La hidroxigenación (HDO) es el hidrotreatmento que permite eliminar oxígeno y se considera como la opción más prometedora para modificar las propiedades fisicoquímicas del bioaceite de pirólisis

rápida. Además, esta tecnología se puede aplicar usando la misma infraestructura de la industria petrolera [4].

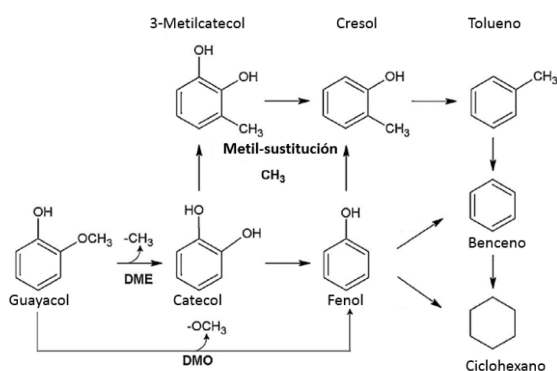
Los primeros trabajos realizados sobre la HDO de los bioaceites fueron desarrollados por Elliot y Baker, quienes experimentaron con catalizadores comerciales de hidrotratamiento en cargas reales de aceites, utilizando sistemas de reactores por lotes y en continuo [7,8]. De esta experimentación, lograron visualizar que era posible obtener un producto similar a la gasolina partiendo de diferentes bioaceites a través de la HDO. Los catalizadores que usaron fueron: NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ comerciales en forma de óxidos y sulfurados. De entre ellos, el de mejor desempeño catalítico fue el CoMo/Al₂O₃ sulfurado por su mayor actividad y selectividad [7,8]. Sin embargo, luego de varias horas de funcionamiento se evidenciaba un problema de desactivación debido a la formación de coque cuando la reacción era llevada a cabo a temperaturas mayores a 300°C. De ahí, se planteó que el proceso de HDO de bioaceites debería llevarse a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en un hidrotratamiento moderado a temperaturas entre 200 y 280 °C cuyo fin es una estabilización de las moléculas más reactivas del bioaceite; metoxifenoles, bifenoles y éteres. La segunda etapa, se realiza a temperaturas superiores a los 300°C y en ella se transforman moléculas tipo fenol en hidrocarburos livianos y de mayor poder calorífico mediante la desoxigenación completa de las primeras [9].

Debido a la complejidad que presenta la composición de un bioaceite, se ha optado por estudiar moléculas modelo que representen en gran medida su comportamiento. El guayacol; 2-metoxifenol, y los guayacoles sustituidos son moléculas modelo de gran interés debido a que poseen en su estructura dos grupos funcionales importantes; i.e., los grupos *hidroxi-* (R-OH) y *metoxi-* (R-O-CH₃), que tienden a generar compuestos de alto peso molecular mediante reacciones de condensación

comprometiendo la estabilidad del bioaceite [10]. Estudios como los desarrollados por Laurent *et al.* [11,12] sobre la HDO de guayacol utilizando como catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados evidenciaron que la primera reacción en este caso era la ruptura del enlace $\text{O}-\text{CH}_3$ del grupo metoxi, dando lugar al catecol (1,2-bencenodiol) que puede ser luego desoxigenado. Además, encontraron 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 este tipo de reacciones. De hecho, se ha observado mediante espectroscopia infrarroja que el catecol se adsorbe fuertemente sobre la alúmina, bloqueando los sitios activos para la descomposición del grupo metoxi [11]. Bui *et al.* [13,14] explican que la producción de catecol y su posible metilación pueden atribuirse a la presencia de sitios ácidos Lewis presentes en la superficie de la alúmina que inducen a la formación de coque y desactivación del catalizador [3,11].

Bui *et al* [13,14] reportaron dos posibles rutas de reacción del guayacol sobre catalizadores convencionales de HDT (figura 1). La primera es la desmetilación (DME), en la cual se rompe el enlace $\text{O}-\text{CH}_3$ del guayacol, dando como producto catecol y metano o el radical CH_3^+ . Este último puede actuar como agente alquilante para la metilación. A partir del catecol, se puede obtener fenol mediante la eliminación de uno de sus grupos hidroxilo. En la segunda ruta, la desmetoxilación (DMO), se elimina el radical metoxilo, formando directamente fenol y metanol partiendo del guayacol. Los productos metilados y pesados (precursores de coque) pueden formarse del catecol o fenol [15]. Finalmente, 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: Basado en *I.D. Mora et al* [15].

Distintos metales se han explorado en el campo de la HDO de guayacol. Lee et al. [16] usando catalizadores con metales nobles como Pt, Pd, Rh y Ru soportados en aluminosilicatos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y carbón tratado con ácido nítrico hallaron que aquellos soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentaban una mayor producción de ciclohexano efecto que atribuyeron a que la hidroxilación ocurría en los sitios ácidos de los soporte [16]. Además, reportaron un esquema de reacción distinto en el cual el guayacol se transforma primero en 2-metoxiciclohexanol y luego se generan productos desoxigenados [16]. Por otra parte Ardiyanti et al. [17] usaron catalizadores bimetálicos NiCu soportados en alúmina en el hidrotratamiento catalítico de anisol (metoxibenceno) y bioaceites provenientes de pirolisis rápida. Los autores encontraron que la actividad catalítica estaba relacionada con el tamaño y cantidad de los *clusters* NiCu además del grado de deposición de carbón y de la lixiviación de los metales [17]. En consecuencia, se puede pensar que los catalizadores basados en combinaciones de níquel y cobre son candidatos de interés para la HDO de bioaceites.

Una de las ventajas del níquel y el cobre frente a los metales nobles es su relativo bajo costo. Por otro lado, comparados con los sulfuros, estos metales no requieren la adición extra de azufre al alimento de reacción que necesitan los sulfuros para no desactivarse por la pérdida de sus sitios activos durante largos tiempos de reacción [9,17].

Respecto al mejoramiento del soporte se han realizado investigaciones con la adición de metales alcalinos para modificar las propiedades ácido-básicas de catalizadores CoMo y NiMo. Se ha encontrado que estas modificaciones bloquean los sitios ácidos y disminuyen la producción de catecol y de sus productos metilsustituidos [10, 20]. En particular, *Ardagh et al* [18] plantean que es posible modificar la acidez de la alúmina generando sitios ácidos Brønsted mediante la deposición de una capa de sílice sobre su superficie.

En este trabajo se analizó el comportamiento de catalizadores NiCu soportados en la HDO de guayacol. En particular, se estudió el efecto de la relación molar Ni/Cu y de la modificación del soporte catalítico por incorporación de sílice a una alúmina comercial sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales y su actividad y selectividad en la reacción. Los resultados mostraron, en general, que la modificación al soporte disminuye la concentración de sitios ácidos Lewis precursores de la formación de coque y la adición de la fase metálica potencializa la actividad catalítica del catalizador.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta el protocolo de preparación de los catalizadores y se exponen las técnicas de caracterización utilizadas. Además, se hace una descripción del procedimiento, las condiciones de operación empleadas durante la evaluación catalítica y las expresiones utilizadas para presentar los resultados.

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1 Reactivos utilizados. Los reactivos usados para la síntesis de catalizadores fueron: tetraetilortosilicato (TEOS) (Merck, 99%), etanol (Merck, 99%), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck) y nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%, Panreac).

2.1.2 Preparación de los soportes. Se prepararon tres soportes: alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y alúmina modificada con tetraetilortosilicato en dos concentraciones diferentes con el fin de generar una y media monocapa teórica de SiO_2 sobre la superficie de la alúmina (Ver Anexo A para el detalle de los cálculos de esta preparación).

La alúmina empleada fue del tipo comercial (*Procatalyse*); ya empleada en trabajos previos del CICAT-UIS [9,10,20]. La alúmina fue triturada y tamizada hasta alcanzar un tamaño de partícula entre 0,18 y 0,3 mm y usada sin tratamientos posteriores. Para la incorporación de una monocapa de sílice sobre la alúmina, se disolvieron 9,45 g de TEOS en 22,2 g de etanol. Luego, se añadieron 7 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la solución preparada, se mezclaron estos componentes durante 5 min y se

rotoevaporó el solvente a 180 mbar, 70 rpm, 60 °C por 10min y a 75°C durante 15 min. En el caso de la media monocapa de sílice, se realizó la misma síntesis pero usando la mitad del TEOS original, es decir, 4,72 g. Las muestras se dejaron secar al ambiente y posteriormente en un reactor tubular de vidrio se realizó un proceso de calcinación con flujo de 100 ml/min de aire seco durante 10 h a 110°C y 4 h a 480°C con rampas de calentamiento de 2 °C/min y 4 °C/min, respectivamente. Se realizaron cinco réplicas de cada tipo de soporte preparado, pero, para comparar los catalizadores soportados en el mismo material, se mezclaron los sólidos sintetizados en partes iguales obteniéndose así dos lotes de soportes modificados con sílice.

2.1.3 Impregnación de los metales. La impregnación del níquel y el cobre se realizó usando el método de adsorción electrostática fuerte (*SEA, Strong Electrostatic Adsorption, por sus siglas en inglés*) [19]. Se añadieron a un vaso de precipitado los correspondientes pesos de las sales precursoras y se disolvieron en agua desionizada con un volumen igual a seis veces el volumen de poro del soporte correspondiente. Luego, se añadió gota a gota la cantidad estequiométrica necesaria de una solución amoniacal al 29% v/v para obtener los iones complejos de los metales ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) y lograr una solución totalmente disuelta con un pH superior a 12; esto con el fin de garantizar que la superficie de la alúmina se encuentre cargada negativamente (i.e, desprotonada) y de este modo adsorba los complejos catiónicos de los metales vía interacción electrostática. Durante 5 min, se mezclaron el soporte y la solución de los complejos metálicos. Después, se rotoevaporó la mezcla por 30 min a 120 mbar, 60°C y 70 rpm. Después de cada impregnación, los sólidos se dejaron secar durante un día sobre papel filtro a temperatura ambiente. Seguidamente, en un reactor tubular de vidrio, se secaron a 110°C con un flujo de aire seco de 100ml/min de durante 6 h y se calcinaron a 450°C durante 4 h usando rampas de calentamiento de 2 y 4 °C/min, respectivamente. El contenido de Ni y Cu total usado en los catalizadores se ajustó al 30.1% molar total

del catalizador. Como referencias, se sintetizaron catalizadores de monometálicos de níquel y cobre. Para identificar los catalizadores, se utilizó la siguiente nomenclatura: NiX₁CuX₂/A-Si(X₃). Donde, X₁ y X₂ se refieren respectivamente a los porcentajes molares de níquel y cobre en el total de la fase metálica y A-Si(X₃) significa γ -Al₂O₃ modificada con una monocapa SiO₂ (X₃=1) y con media monocapa (X₃=0,5).

2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

2.2.1 Propiedades texturales. La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores: área superficial específica (ABET), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DP) se realizó mediante el análisis de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas mediante un equipo 3Flex de Micromeritics. Antes de cada prueba, las muestras de catalizador (ca. 0,2 g) fueron desgasificadas al vacío durante 1 h a 100°C y durante 16 h a 300°C. El ABET se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller [30] y aplicando el criterio de Rouquerol para seleccionar los puntos experimentales donde se minimiza la constante CBET [31]. El volumen y el diámetro promedio de poro se calcularon utilizando el método de Barret, Joyner y Halenda (BHJ) [32].

2.2.2 Acidez. La acidez de los materiales se evaluó mediante el estudio de espectros de infrarrojo de piridina adsorbida. Los análisis se realizaron con un espectrómetro Nicolet iS50 (Thermo Scientific). Los soportes, previamente molidos, se prensaron (4,5 ton) en obleas (20 mg, 9mm de diámetro) y se colocaron en una celda especial para el análisis [21]. Las muestras se desgasificaron primero bajo vacío (aprox. 1×10^{-6} mbar) a 500°C durante 4 h. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se tomó como referencia un primer espectro de cada muestra. Luego, las

muestras se expusieron a 30 mbar de piridina durante 15 min. Los espectros se registraron después de desgasificar las muestras en tres etapas de 1 h cada una a 150, 300 y 500°C. Además, se tomó un espectro de los materiales sin ningún tratamiento usando la interfaz ATR (Attenuated Total Reflection) del equipo. Es posible determinar la concentración de sitios ácidos mediante la Ecuación 1 [21]:

$$\text{concentración sitios ácidos} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right] = \frac{\text{área bajo la curva} * \text{Área pastilla}}{\text{Peso muestra seca} * \text{Coef de E.M.}} \quad (1)$$

Donde, el área bajo la curva se obtiene integrando la banda de interés con unidades de cm^{-1} , el área de la pastilla en cm^2 es el área de un círculo con radio conocido, el peso de la muestra seca en gramos y el Coef de E.M. (coeficiente de extinción molar) es una constante empírica que representa la cantidad de energía adsorbida por un haz infrarrojo en un material [21]. Para este caso, se utilizaron valores de 1,67 y 2,22 $\text{cm}/\mu\text{mol}$ para las bandas de sitios Brønsted y Lewis, respectivamente [25].

2.2.3 Evaluación catalítica. Los protocolos para las pruebas catalíticas fueron similares a los descritos en trabajos previos del CICAT [9, 10, 20]. Se utilizó un reactor por lotes de acero inoxidable de 570 ml (Parr serie 4570/80) operado a 250°C, p_{H_2} de 6.9 MPa y 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 (ca. 1.5 g) se redujo *ex-situ* a 350°C durante 4h empleando un flujo de H_2 (100 ml/min). La relación másica catalizador/guayacol usada en los experimentos fue de 0,21. 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 N₂ (1.4 MPa) verificando la ausencia de fugas. A continuación, manteniendo agitación constante (750 rpm) se calentó el reactor hasta 250°C y una vez alcanzada esta temperatura se adicionó H₂ hasta obtener la presión de reacción. Durante el transcurso de la reacción, se tomaron muestras periódicamente. La primera muestra, correspondiente al tiempo cero, se tomó inmediatamente después de presurizar con H₂ el reactor. Luego, se tomaron muestras en los tiempos correspondientes a 10, 25, 40, 55, 75, 95, 115, 155, 195 y 240 min. Las muestras líquidas se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100 m x 0.25 mm x 0.5 μm). 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 una rampa de temperatura comenzando a 90 °C y luego se sube a 130 °C. Esta temperatura se mantiene 0.5 min. Después, se sube la temperatura a 180 °C y se mantiene nuevamente 0,5 min. Finalmente se calienta hasta 220 °C y se mantiene 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. Con el fin de garantizar la reproducibilidad de los experimentos, se realizaron dos réplicas de las pruebas catalíticas para seis de los catalizadores preparados escogidos al azar.

La actividad catalítica se expresó mediante la constante inicial de la reacción (k_{gua} [=] min⁻¹g⁻¹cm³); asumiendo que una cinética de pseudo primer orden con respecto al guayacol [11,22]. k_{gua} se calculó por regresión lineal de la Ecuación (2) [23]:

$$-\ln\left(\frac{c_i}{c_0}\right) = k_{gua} W f\left(\frac{t}{v}\right) \quad (2)$$

Donde, c_i y c_0 [g/ml] son la concentración de guayacol en cada tiempo t en que se toma la muestra i y en el tiempo cero, respectivamente; W [g] es el peso de catalizador y $f\left(\frac{t}{v}\right)$ es la corrección por volumen debido a muestras y purgas. Este último término se calcula de acuerdo a la Ecuación (3):

$$f\left(\frac{t}{v}\right) = \sum_{i=1}^n \frac{t_i - t_{i-1}}{V_{i-1}} \quad (3)$$

Donde, t_i [min] es el tiempo transcurrido hasta el momento en que se toma la muestra i ; V_{i-1} [cm³] es el volumen de solución de reacción que queda después de tomar la muestra $(i - 1)$ y n es el número de muestras tomadas. Para la regresión, se tomaron en cuenta los datos obtenidos de las primeras muestras de reacción ($t = 0$ hasta $t=55$ min), debido a que son los datos iniciales de conversión de guayacol los que se ajustan a la cinética de primer orden [11].

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.

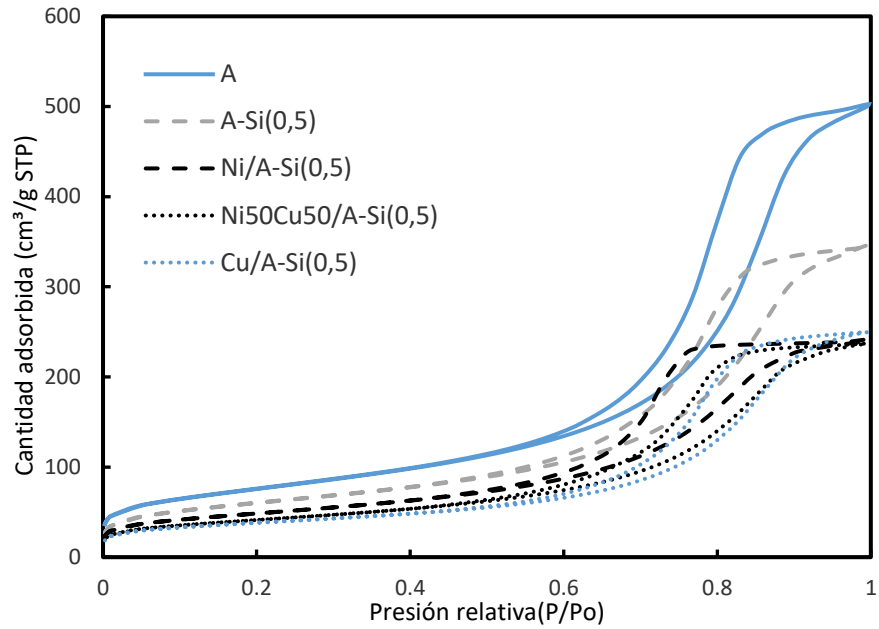
3. RESULTADOS

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los materiales sintetizados. Además, se presentan los resultados de las pruebas catalíticas.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1 Propiedades texturales. La Figura 2 muestra algunas de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para algunos de los materiales sintetizados. Las otras isotermas se pueden consultar en el Anexo B. En general, los catalizadores soportados en alúmina modificada con sílice y cuya fase metálica es predominantemente níquel (100-75%), exhibieron ciclos de histéresis que se atribuyen al bloqueo de poros formando cavidades con forma de cuello de botella [24]. Mientras tanto, los demás materiales presentan isotermas similares tipo IV con un ciclo de histéresis H1 asociado a la condensación capilar en mesoporos ($25 < dp < 500$ Å) propios de la alúmina [24].

Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K para materiales selectos.



El resumen de las propiedades texturales de los materiales sintetizados se presenta en la Tabla 1. Se puede observar una disminución de las propiedades texturales tales como: área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro, al realizar la modificación con óxido de silicio a la alúmina. Esta reducción fue de igual magnitud tanto para el soporte A-Si (1) como para A-Si (0,5). La impregnación de los metales a los soportes generó una disminución aún mayor del A_{BET} . En adición, se observó una disminución del diámetro de poro mucho mayor en los catalizadores con un alto contenido de níquel soportados en alúmina modificada con SiO₂ en comparación a aquellos soportados en alúmina sola.

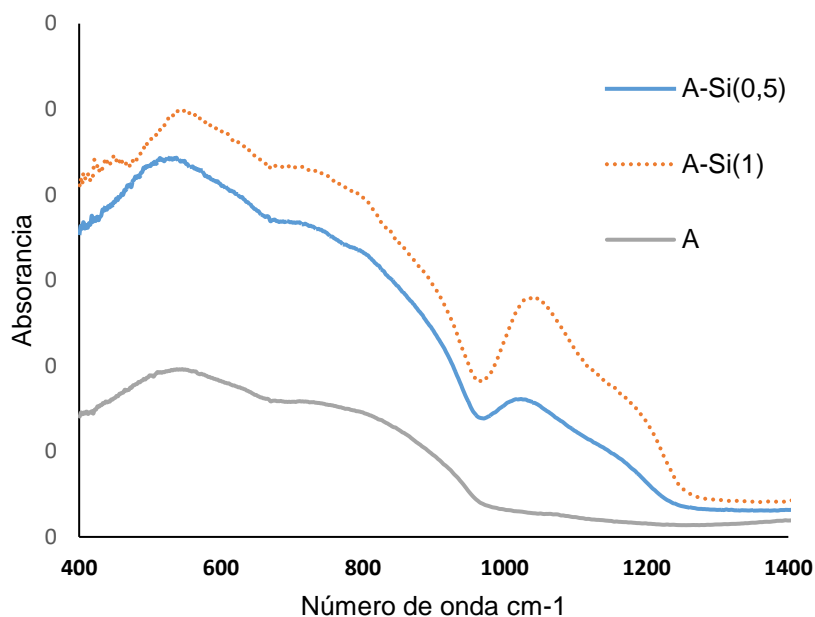
Tabla 1. Propiedades texturales catalizadores calculadas a través de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K.

Material	Área BET (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Diámetro Poro (Å)
A	272	0.77	89
A-Si(1)	210	0.44	79
A-Si(0,5)	217	0.52	81
Ni/A	172	0.46	84
Ni75Cu25/A	164	0.45	85
Ni50Cu50/A	159	0.46	87
Ni25Cu75/A	161	0.46	86
Cu/A	163	0.52	88
Ni/A-Si(1)	172	0.31	54
Ni75Cu25/A-Si(1)	163	0.32	61
Ni50Cu50/A-Si(1)	136	0.3	72
Ni25Cu75/A-Si(1)	120	0.31	81
Cu/A-Si(1)	114	0.31	84
Ni/A-Si(0,5)	174	0.37	67
Ni75Cu25/A-Si(0,5)	154	0.37	75
Ni50Cu50/A-Si(0,5)	147	0.37	76
Ni25Cu75/A-Si(0,5)	143	0.38	80
Cu/A-Si(0,5)	137	0.39	84

Los resultados del análisis de las propiedades texturales de los materiales sintetizados sugiere que los catalizadores poseen una estructura mesoporosa, propia de la alúmina, cuyos poros se hacen más angostos a medida que se incorporen más metales, alcanzando incluso un bloqueo de estos en los catalizadores de níquel soportados en alúmina modificada con óxido de silicio.

3.1.2 Acidez. A continuación se presenta un espectro infrarrojo de los 3 soportes: alúmina, alúmina modificada con TEOS para formar una (A-Si(1)) y media (A-Si(0,5)) monocapa de óxido de silicio sin ningún tratamiento previo en el intervalo de número de onda entre 400 y 1400 cm^{-1} (Figura 3). Se puede observar la aparición de una banda en la región comprendida entre 1000 y 1100 cm^{-1} atribuida al estiramiento del grupo Si-O-Si impregnado en la superficie de la alúmina [29]. Además se aprecia como la intensidad de esta señal aumenta con la cantidad de TEOS incorporado a la alúmina.

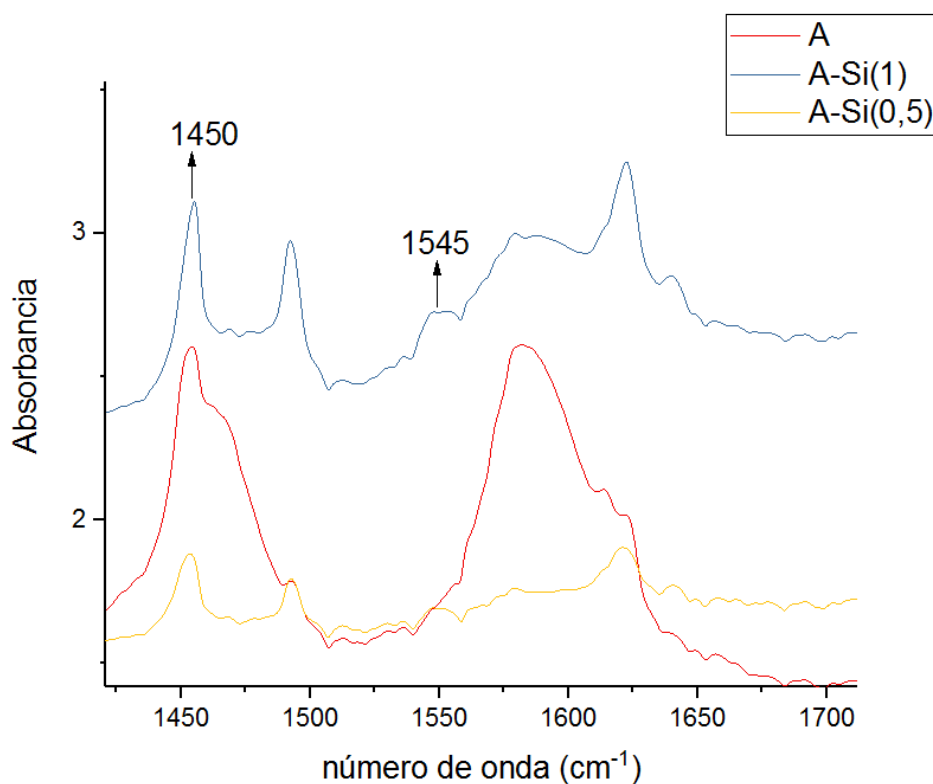
Figura 3. Espectro ATR-IR de los 3 soportes antes de tratamiento de desgasificación.



La Figura 4 presenta los espectros infrarrojos de los soportes luego de adsorber la piridina a 150 $^{\circ}\text{C}$ en el intervalo de número de onda entre 1400 y 1700 cm^{-1} . La piridina se caracteriza por protonarse cuando interacciona con sitios ácidos Brønsted dando lugar a una banda en 1545 cm^{-1} y enlazarse coordinativamente con

sitios ácidos tipo Lewis dando lugar a una banda en 1450 cm^{-1} [21]. Teniendo esto en cuenta, se puede observar que la presencia de sitios tipo Lewis disminuyó con la adición del óxido de silicio a la vez que se generaron sitios ácidos tipo Brønsted.

Figura 4. Espectro FT-IR de los 3 soportes luego de la desorción de piridina a 150°C .



En la Tabla 2 se presentan las concentraciones de sitios ácidos Brønsted y Lewis a 150°C de los soportes sintetizados. Al aumentar la cantidad de SiO_2 impregnado en la superficie de la alúmina disminuyó de manera proporcional la cantidad de sitios Lewis. Respecto a los sitios ácidos Brønsted, su concentración aumentó con la cantidad de sílice de los soportes.

Tabla 2. Concentración sitios ácidos en soportes luego de la desorción de piridina a 150 °C.

Muestra	Concentración sitios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)	
	Lewis	Brønsted
A-Si (0,5)	62.0	9.26
A-Si (1)	38.12	13.39
A	143.5	0.0

Se verificó la existencia del SiO₂ sobre la estructura de la alúmina mediante los análisis de espectroscopia infrarroja. La incorporación de este óxido conllevó a una disminución de la concentración de los sitios ácidos Lewis que promueven la formación de coque y desactivación del catalizador [3,11].

3.2 RESULTADOS CATALÍTICOS

3.2.1 Ensayos preliminares. Se realizó una prueba con la carga inicial en ausencia de catalizador a 250°C y 5.5 MPa donde se pudo descartar la presencia de efectos térmicos en la conversión del guayacol. Con esta reacción se comprobó que el guayacol no se convierte en ausencia de catalizador. Por otro lado, dado que se comprobó que el solvente (xileno) se hidrogena formando dimetilciclohexano en presencia de los catalizadores, se realizó una prueba adicional de hidrogenación de xileno para una muestra del catalizador Ni75Cu25/A. Los resultados del ensayo permitieron descartar un craqueo del xileno hacia ciclohexano; este último es un producto de interés en la HDO de guayacol, y solo se observaron productos de hidrogenación del xileno y etilbenceno (impureza del solvente): dimetilciclohexano y etilciclohexano, al completar una conversión del 100% en 4 horas de reacción.

3.2.2 Actividad catalítica. Los productos de reacción observados y cuantificados en los ensayos catalíticos fueron: Metanol, Ciclohexano, Metoxiciclohexanol, Ciclohexanodiol, Dimetoxibenceno y Catecol.

La Tabla 3 presenta la actividad catalítica de los materiales estudiados; incluyendo catalizadores y soportes, calculada según lo descrito en la sección 2.2.3.

Tabla 3. Actividad catalítica de los materiales preparados expresada en términos de la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden (k_{gua}). Reacción a 250 °C y $p_{H_2} = 6.9$ MPa.

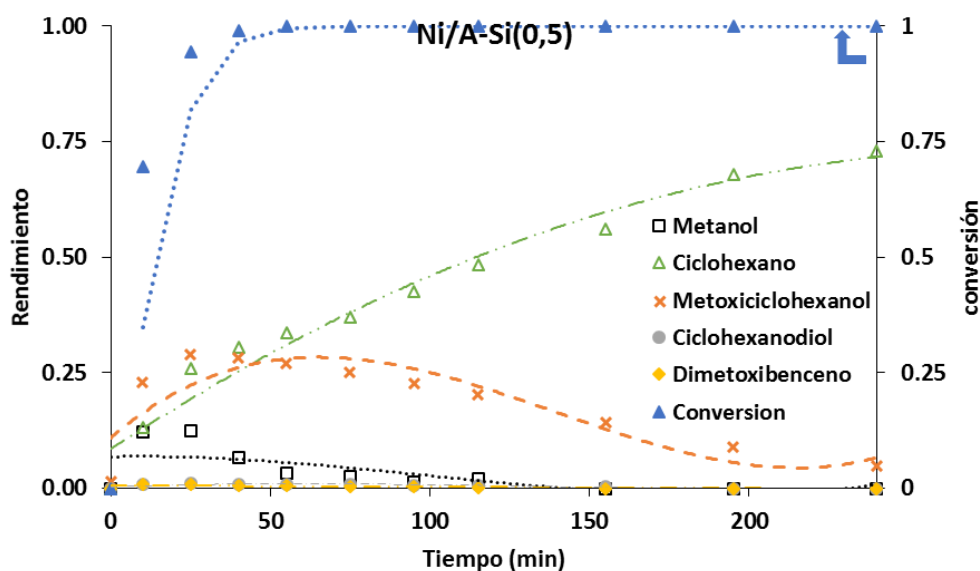
Catalizador	k_{gua} [cm ³ ×min ⁻¹ ×g ⁻¹]	Catalizador	k_{gua} [cm ³ ×min ⁻¹ ×g ⁻¹]
A	0.36	Ni50Cu50/A-Si(1)	1.58 ±0.011
A-Si(1)	0.23	Ni25Cu75/A-Si(1)	0.91
Ni/A	8.26	Cu/A-Si(1)	0.20
Ni75Cu25/A	4.23	Ni/A-Si(0,5)	13.50 ±0.071
Ni50Cu50/A	1.76 ±0.31	Ni75Cu25/A-Si(0,5)	4.23
Ni25Cu75/A	0.97 ±0.17	Ni50Cu50/A-Si(0,5)	1.72 ±0.37
Cu/A	0.28	Ni25Cu75/A-Si(0,5)	0.68
Ni/A-Si(1)	4.38	Cu/A-Si(0,5)	0.28
Ni75Cu25/A-Si(1)	1.64 ±0.003		

Los resultados mostraron que tanto los catalizadores como los soportes son activos en la HDO de guayacol. De otra parte, la modificación de la alúmina con óxido de silicio produjo materiales con una menor actividad catalítica. Comparando los resultados de los catalizadores monometálicos, se encontró que, para un mismo soporte, el níquel es mucho más activo que el cobre. Para los catalizadores bimetalicos, se destaca la ausencia de efectos de sinergia; donde, la actividad disminuyó de manera aproximadamente proporcional al contenido de níquel. De esta manera, los catalizadores más activos fueron: Ni/A-Si(0,5) ($k_{gua} = 13.50$

$\text{cm}^3 \times \text{min}^{-1} \times \text{g}^{-1}$), seguido por los catalizadores Ni/A ($k_{gua} = 8.26 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1} \times \text{g}^{-1}$) y Ni/A-Si(1) ($k_{gua} = 4.38 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1} \times \text{g}^{-1}$) respectivamente.

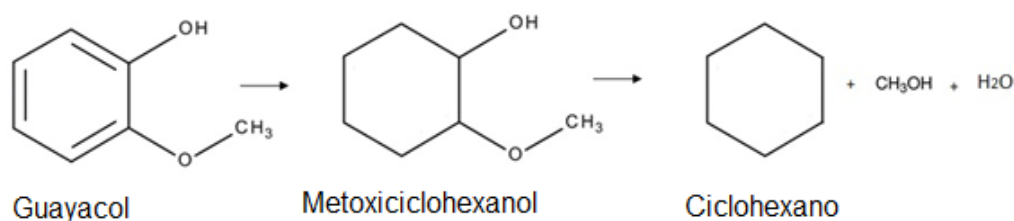
3.2.3 Distribuciones de productos de reacción. Para ilustrar la evolución de la actividad catalítica en función del tiempo, la figura 5 presenta la conversión de guayacol y los rendimientos hacia diferentes productos de reacción para el catalizador Ni/A-Si(0,5). Se aprecia la rápida conversión de guayacol en los primeros 50min. Además, se observa que el Metoxiciclohexanol se forma hasta alcanzar un máximo de rendimiento y luego se consume como un producto intermedio de reacción. Los demás productos observados son de menor concentración o difícil cuantificación como es el caso del metanol debido a su bajo punto de ebullición ($64,7 \text{ }^\circ\text{C}$). El Anexo C muestra esta información para todos los materiales ensayados.

Figura 5. Curva de rendimiento de los productos y conversión de guayacol en función del tiempo para el catalizador Ni/A-Si(0,5). Reacción a 250°C y $p_{\text{H}_2}=6.9 \text{ MPa}$.



En general, para todos los catalizadores que contienen níquel, se observó una producción mayoritaria de metoxiciclohexanol al inicio de las reacciones debido a la rápida hidrogenación del anillo bencénico del guayacol. Con base en la distribución de productos de reacción observada sobre los catalizadores de níquel soportados en alúmina modificada con SiO₂, se puede postular que la ruta principal de reacción del guayacol para estos materiales consiste en la hidrogenación del guayacol formando metoxiciclohexanol. Luego, este se puede consumir produciendo ciclohexano y metanol tal como se muestra en la figura 6 donde se esquematiza esta ruta de HDO de guayacol.

Figura 6. Ruta principal de HDO de Guayacol sobre catalizadores NiCu soportados en alúmina modificada con óxido de silicio. Reacción a 250 °C y p_{H₂} =6.9 MPa.

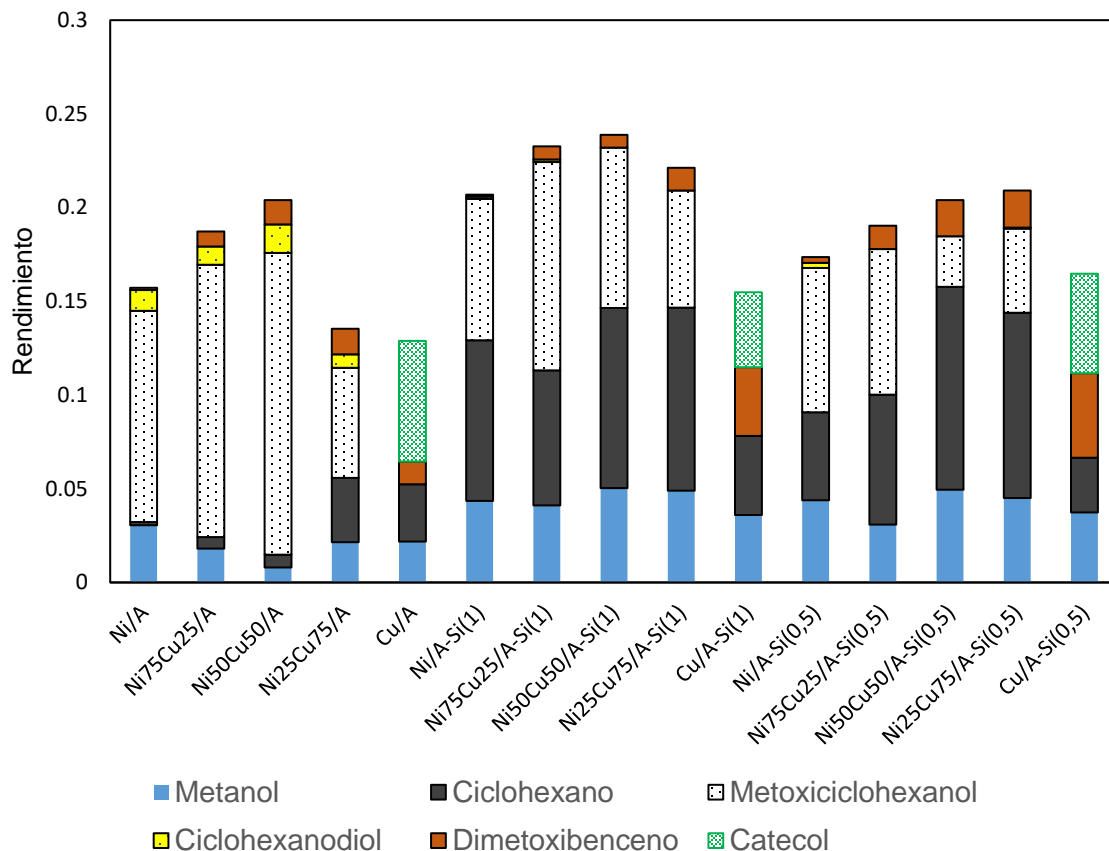


Fuente: Basado en LEE, Cho Rim, et al [16].

La figura 7 muestra la distribución de productos de reacción a isoconversión de guayacol (conversión del 25%) para todos los catalizadores sintetizados. En general, los catalizadores soportados en alúmina modificada con sílice mostraron un mayor rendimiento hacia ciclohexano en comparación con aquellos soportados en alúmina sola. Para los catalizadores de cobre se observó un comportamiento similar al del soporte pues se produce una cantidad considerable de catecol, sin embargo se producen pequeñas cantidades de ciclohexano. Por su parte para los catalizadores de níquel se evidenció una tendencia hacia la hidrogenación del anillo bencénico del guayacol produciendo Metoxiciclohexanol. En cuanto a los

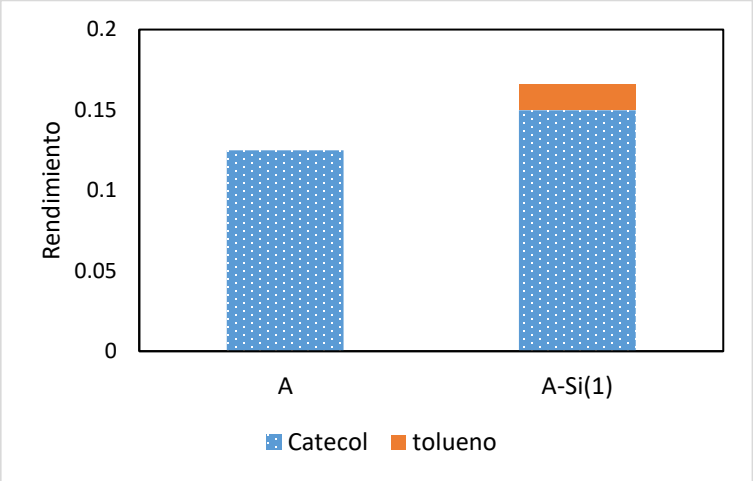
catalizadores bimetalicos se observa un comportamiento intermedio entre ambos metales.

Figura 7. Distribución de productos de reacción a isoconversión de guayacol (conversión del 25%). Reacción a 250 °C y p_{H2} =6.9 MPa.



La figura 8 muestra el rendimiento del soporte sin modificar y modificado con SiO₂, calculados al 18% de conversión de guayacol. Ambos soportes tienen un alto rendimiento hacia la formación de catecol, sin embargo se detecta una pequeña concentración de tolueno para el soporte A-Si(1).

Figura 8. Rendimiento alúmina y alúmina modificada con SiO₂.



4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se discutirán los resultados con respecto a los efectos del soporte y las fases metálicas sobre la HDO de guayacol.

4.1 EFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA HDO DE GUAYACOL

Se ha establecido que la alúmina [9,10,20]; al poseer mayormente sitios ácidos Lewis en su estructura, favorece la desmetilación del guayacol produciendo catecol. Este resultado fue constatado en el presente trabajo mediante las pruebas catalíticas realizadas y su correlación con los análisis de infrarrojo de piridina. Al impregnar con óxido de silicio la alúmina, se generó una disminución en el área superficial específica del material, lo cual puede asociarse a la menor actividad catalítica de estos materiales puesto que cuanto menor es el número de moléculas adsorbidas, menor es la actividad [27]. Otro efecto de la adición de silicio a la alúmina fue la formación de productos de desoxigenación; en particular, tolueno. Los resultados de infrarrojo de piridina adsorbida mostraron la formación de sitios ácidos Brønsted para los soportes con sílice. *Argat et al.* plantearon que una modificación de la alúmina como la realizada en este trabajo puede modificar la selectividad catalítica favoreciendo reacciones de rompimiento de enlaces en hidrocarburos. Además, otros autores han reportado que el uso de aluminosilicatos en HDO favorece la formación de productos hidrodeseoxigenados [16, 27, 28].

Las propiedades texturales y ácidas del soporte juegan un papel fundamental en su desempeño catalítico. El estudio de estas propiedades permitirá encontrar catalizadores aptos para la valorización industrial de los bioaceites.

4.2 EFECTO DE LAS FASES METÁLICAS EN LA HDO DE GUAYACOL

El uso de níquel como fase activa de los catalizadores preparados favoreció fuertemente la actividad catalítica alcanzándose en menos de 1 h el equilibrio termodinámico en todos los casos. Para el catalizador Ni/A, se encontró una alta selectividad hacia la ruta de hidrogenación del anillo bencénico del guayacol produciendo principalmente metoxiciclohexanol. En contraste, los catalizadores de níquel soportados en alúmina impregnada con sílice favorecieron fuertemente la producción de ciclohexano; que es un producto de reacción altamente deseado en la producción de biocombustibles. Al correlacionar estos resultados con los análisis de acidez de los materiales se puede atribuir el aumento en la producción de ciclohexano a la generación de los sitios Brønsted en los soportes modificados. Respecto al cobre, su uso no favoreció la actividad catalítica y se encontró que favorece la reacción directa de desmetilación del guayacol hacia catecol. En consecuencia, se puede presumir que los catalizadores de cobre soportados en alúmina pueden padecer problemas de desactivación por deposición de coque [3, 11].

Para los catalizadores bimetálicos, las distribuciones de productos de reacción a isoconversión de guayacol (Figura 7) evidenciaron que el cobre puede favorecer la hidroxigenación hacia ciclohexano cuando se tienen materiales con mayores contenidos de cobre. El mismo efecto no se observó cuando la fase metálica predominante en los catalizadores fue níquel. Según *khromova et al.* [27], la superficie de las nanopartículas bimetálicas NiCu se enriquece con cobre debido a que este metal tiene una menor energía libre de superficie (1.670 J/m^2) en comparación con el níquel (1.850 J/m^2). Tal enriquecimiento puede explicar los cambios en actividad y selectividad registrados para los catalizadores bimetálicos.

5. CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo permiten sacar las siguientes conclusiones:

Los resultados de acidez y pruebas catalíticas permiten confirmar la formación de sitios ácidos Brønsted al modificar la alúmina incorporando óxido de silicio. Estos sitios influyen positivamente en la HDO de guayacol.

Los catalizadores NiCu soportados en alúmina modificada con óxido de silicio presentan una mayor actividad catalítica y selectividad hacia ciclohexano en comparación a los catalizadores soportados en alúmina sola, siendo mayor el efecto obtenido con la incorporación del níquel en comparación al cobre.

REFERENCIAS

1. **JACOBSON, Kathlene; MAHERIA, Kalpana y DALAI, Ajay.** Bio-oil valorization: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013, vol. 23, p. 91-106.
2. **XIU, Shuangning y SHAHBAZI, Abolghasem.** Bio-oil production and upgrading research: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012, vol. 16, p. 4406-4414.
3. **CENTENO, Aristóbulo, et al.** Hidrotratamiento catalítico de aceites de pirolisis de la biomasa en un reactor continuo a escala banco. En: Revista ION. 1997, vol. 14, p. 7-19.
4. **MORTENSEN, P.M., et al.** A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. En: Applied Catalysis A: General. 2011, vol. 407, p. 1– 19.
5. **ZHAN SI, et al.** An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds, En: MDPI Catalysts. 2017, vol. 7, p. 1-22.
6. **ELLIOTT, Douglas.** Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. En: Energy & Fuels. 2007, vol. 21, p. 1792-1815.
7. **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.
8. **ELLIOTT, D. C. y BAKER E.G.** Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils, En: Research in Thermochemical Biomass Conversion. 1988, p. 883-895.

9. **MORA, Iván Darío.** Desarrollo de catalizadores para valorización energética de bio-aceites. Tesis de Magíster en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2014.
10. **HERNÁNDEZ, Linney Melissa.** Desempeño de catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina modificada con K en la hidroxigenación de bioaceites. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2013.
11. **LAURENT, Etienne y DELMON, Bernard.** Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl 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.
12. **LAURENT, Etienne y DELMON, Bernard.** Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl 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.
13. **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.
14. **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.
15. **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.

16. **LEE, Cho Rim, et al.** Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. En: *Catalysis Communications*. 2012, vol. 17, p. 54-58.
17. **ARDIYANTI, A. R., et al.** Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a γ -Al₂O₃ support. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, vol. 117-118, p. 105-117.
18. **ARDAGH, M. Alexander, et al.** Depositing SiO₂ on Al₂O₃: a Route to Tunable Brønsted Acid Catalysts. En: *ACS Catalysis*. 2016, vol. 6, no. 9, p. 6156-6164.
19. **CHO, Hye-Ran y REGALBUTO, John R.** The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. En: *Catalysis Today*. 2015, vol. 246, p. 143-153.
20. **DUARTE, Liseth y MÉNDEZ, Edna.** Desempeño de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ modificados con Na en la hidrodeseoxigenación de bioaceites. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2013.
21. **CARRILLO, Jennifer y CUELLO, Felix.** Implementación de una metodología para la medición de la acidez de catalizadores por análisis FTIR de piridina adsorbida en el ICP y transferencia tecnológica de esta técnica al CICAT-UIS. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2017.
22. **LAURENT, E.; CENTENO, A. y DELMON, B.** Coke Formation during the Hydrotreating of Biomass Pyrolysis Oils: Influence of Guaiacol Type Compounds. En: *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994, vol. 88, p. 573-578.
23. **GEVERT, B.; OTTERSTEDT, J. Y MASSOTH, F.** Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols. En: *Applied Catalysis*. 1987, vol. 31, p. 119-131.

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. **EMEIS, C. A.** Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Adsorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. En: Journal of Catalysis. 1993, vol. 141, p. 347-354.
26. **ZAKI, Mohamed, et al.** In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001, vol. 190, p. 261-674.
27. **KHROMOVA, Sofia, et al.** Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity. En: Applied Catalysis A: General. 2014, vol. 470, p. 261-270.
28. **ZHANG, Xinghua, et al.** Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation. En: Catalysis Communications. 2013, vol. 33, p. 15-19.
29. **JACOBSSON, Sigurdur.** Determination of Si/Al Ratios in Semicrystalline Aluminosilicates by FT-IR Spectroscopy. En: Applied Spectroscopy. 2002, vol. 56, no.6, p. 797-799.
30. **BRUNAUER, S.; EMMETT, P. y TELLER, E.** Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. En: J. Am. Chem. Soc. 1938, vol. 60, no. 2, p. 309-319.
31. **ROUQUEROL, J.; LLEVELLYN, P. y ROUQUEROL, F.** Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?. En: Studies in Surface Science and Catalysis. 2007, vol. 160, p. 49-56.

32. **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.

BIBLIOGRAFÍA

ARDAGH, M. Alexander, et al. Depositing SiO₂ on Al₂O₃: a Route to Tunable Brønsted Acid Catalysts. En: ACS Catalysis. 2016, vol. 6, no. 9, p. 6156-6164.

ARDIYANTI, A.R., et al. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a γ -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.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. y TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. En: J. Am. Chem. Soc. 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.

CARRILLO, Jennifer y CUELLO, Felix. Implementación de una metodología para la medición de la acidez de catalizadores por análisis FTIR de piridina adsorbida en el ICP y transferencia tecnológica de esta técnica al CICAT-UIS. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. 2017.

CENTENO, Aristóbulo, et al. Hidrotratamiento catalítico de aceites de pirolisis de la biomasa en un reactor continuo a escala banco. En: Revista ION. 1997, vol. 14, p. 7-19.

CHO, Hye-Ran y REGALBUTO, John R. The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. En: Catalysis Today. 2015, vol. 246, p. 143-153.

DUARTE, Liseth y MÉNDEZ, Edna. Desempeño de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ modificados con Na en la hidrodeseoxigenación de bioaceites. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2013.

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.

ELLIOTT, Douglas. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. En: Energy & Fuels. 2007, vol. 21, p. 1792-1815.

EMEIS, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Adsorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. En: Journal of Catalysis. 1993, vol. 141, p. 347-354.

GEVERT, B.; OTTERSTEDT, J. Y MASSOTH, F. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols. En: Applied Catalysis. 1987, vol. 31, p. 119-131.

HERNÁNDEZ, Linney Melissa. Desempeño de catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina modificada con K en la hidrodeseoxigenación de bioaceites. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2013.

JACOBSON, Kathlene; MAHERIA, Kalpana y DALAI, Ajay. Bio-oil valorization: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013, vol. 23, p. 91-106.

JACOBSSON, Sigurdur. Determination of Si/Al Ratios in Semicrystalline Aluminosilicates by FT-IR Spectroscopy. En: Applied Spectroscopy. 2002, vol. 56, no.6, p. 797-799.

KHROMOVA, Sofia, *et al.* Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity. En: Applied Catalysis A: General. 2014, vol. 470, p. 261-270.

LAURENT, E.; CENTENO, A. y DELMON, B. Coke Formation during the Hydrotreating of Biomass Pyrolysis Oils: Influence of Guaiacol Type Compounds. En: Studies in Surface Science and Catalysis. 1994, vol. 88, p. 573-578.

LAURENT, Etienne y DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl 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 guaiacyl 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.

LEE, Cho Rim, *et al.* Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. En: Catalysis Communications. 2012, vol. 17, p. 54-58.

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.

MORA, Iván Dario. Desarrollo de catalizadores para valorización energética de bio-aceites. Tesis de Magíster en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2014.

MORTENSEN, P.M., *et al.* A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. En: Applied Catalysis A: General. 2011, vol. 407, p. 1– 19.

ROUQUEROL, J.; LLEVELLYN, P. y ROUQUEROL, F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?. En: Studies in Surface Science and Catalysis. 2007, vol. 160, p. 49-56.

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.

XIU, Shuangning y SHAHBAZI, Abolghasem. Bio-oil production and upgrading research: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012, vol. 16, p. 4406-4414.

ZAKI, Mohamed, *et al.* In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001, vol. 190, p. 261-674.

ZHAN SI, *et al.* An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds, En: MDPI Catalysts. 2017, vol. 7, p. 1-22.

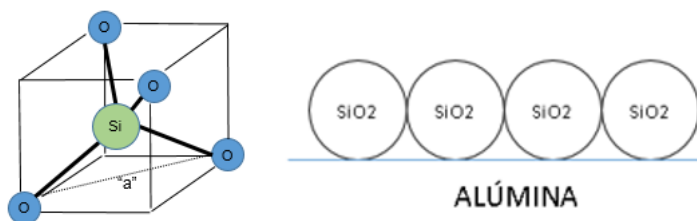
ZHANG, Xinghua, *et al.* Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation. En: Catalysis Communications. 2013, vol. 33, p. 15-19.

ANEXOS

ANEXO A. Síntesis de catalizadores

Para el cálculo de la síntesis de la monocapa teórica, se asumió que la celda unitaria del óxido de silicio es una partícula a impregnar sobre la superficie de la alúmina.

Figura A1. Estructura SiO₂ y ejemplificación de la monocapa.



Siendo “a” la distancia entre oxígeno y oxígeno dentro de la estructura del SiO₂ se puede calcular el radio de la esfera circunscrita al tetraedro (que contiene en su superficie los cuatro vértices del mismo). Para $a=0,227 \text{ nm}^1$, el radio de la esfera (r) será:

$$r=a*0,6124=0,139\text{nm}$$

Hallando el área que proyecta la esfera sobre la alúmina (A):

$$A= \pi*r^2 =0,0607 \text{ nm}^2, \text{ pasando a m}^2 \text{ se multiplica por } (1 \text{ m}/1*10^9 \text{ nm})^2$$

¹ Consultado Technische Universität Wien, Disponible en: <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/hoessinger/node28.html>

$$A=6,0698 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

Conociendo que en un gramo de alúmina *Procatalyse* hay 238 m², por tanto el número de partículas (N) para una monocapa será:

$$N = 238/6,0698 \cdot 10^{-20} = 3,921 \cdot 10^{21}$$

Aplicando la definición de Mol se divide por Número de avogadro:

$$\text{Moles} = 3,921 \cdot 10^{21}/6,022 \cdot 10^{23} = 6,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dado que para formar un mol de SiO₂ se requiere un mol de TEOS (208,33 g/mol), se halla el peso de TEOS (gTEOS) necesario, lo cual sería:

$$\text{gTEOS} = 6,51 \cdot 10^{-3} \cdot (208,33 \text{ g/mol}) = 1,356 \text{ g de TEOS}$$

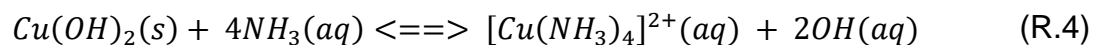
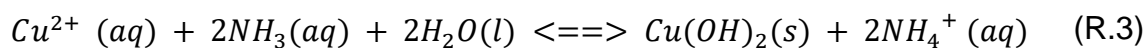
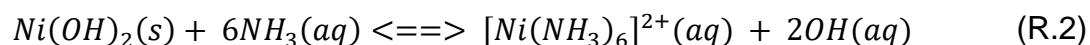
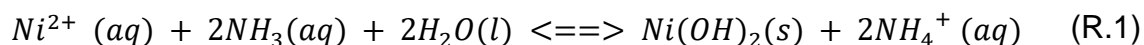
Se requieren 1,356 g de TEOS para formar una monocapa sobre 1g de alúmina. Con esta información se realizaron las impregnaciones húmedas por llenado de poro.

Teniendo en cuenta la información suministrada por *Ardiyanti et al* [17], quienes usaron un contenido metálico de 20% en peso del total del catalizador y una relación másica de Ni/Cu de 8, se calculó el porcentaje molar: 30.1% de moles metálicos y este se mantiene para todos los catalizadores. Se calculó la cantidad de precursores de nitrato de níquel y nitrato de cobre necesarios para impregnar 7 g de soporte.

Tabla A1. Pesos teóricos de precursores Ni y Cu usados para cada catalizador.

Fracción molar Ni		1	0,75	0,5	0,25	0
A	Precursor Ni (g)	8,594	6,446	4,297	2,149	0,000
	Precursor Cu (g)	0,000	1,786	3,571	5,357	7,143
A-Si(0,5)	Precursor Ni (g)	8,594	6,446	4,297	2,149	0,000
	Precursor Cu (g)	0,000	1,786	3,571	5,357	7,143
A-Si(1)	Precursor Ni (g)	8,594	6,446	4,297	2,149	0,000
	Precursor Cu (g)	0,000	1,786	3,571	5,357	7,143

Las siguientes reacciones químicas suceden durante la impregnación metálica:



Partiendo de las moles de Nitrato de níquel hexahidratado añadidas se calculan las moles necesarias de hidróxido de amonio para obtener solamente el ion complejo $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, Por tanto según las reacciones R.1 y R.2 se requieren 8 moles de amoníaco por cada mol de Níquel.

Por ejemplo: agregando 8.594 g de Ni(NO₃)₂*6H₂O (PM=290.703 g/mol, primera impregnación según tabla 1) se utiliza una solución de hidróxido de amonio al 29% de pureza (PM=35,04g/mol, Densidad=0.88 g/ml).

La cantidad de hidróxido de amonio a usar será:

$$\begin{aligned} \text{moles Ni} &= \frac{8.594}{209.703} = 0.030 \text{ moles Ni,} \\ \text{Amoniaco} &= 0.03 \text{ mol} \left(8 * \frac{\frac{35.04 \text{ g}}{\text{mol}}}{\frac{0.88 \text{ g}}{\text{ml}}} \right) \frac{1}{0.29} = 32.474 \text{ ml} \end{aligned}$$

En la siguiente tabla se resume la cantidad de hidróxido de amonio (ml) al 29% de pureza utilizada para cada impregnación:

Tabla A2. Volúmenes teóricos de hidróxido de amonio al 29% v/v usados para cada impregnación.

Material	Ni	Ni75Cu25	Ni50Cu50	Ni25Cu75	Cu
A	32,474	30,444	28,414	26,385	24,355
A-Si(0,5)	32,474	30,444	28,414	26,385	24,355
A-Si(1)	32,474	30,444	28,414	26,385	24,355

ANEXO B. Isotermas de adsorción-desorción N₂.

Figura B1. Isotermas de adsorción-desorción para soportes

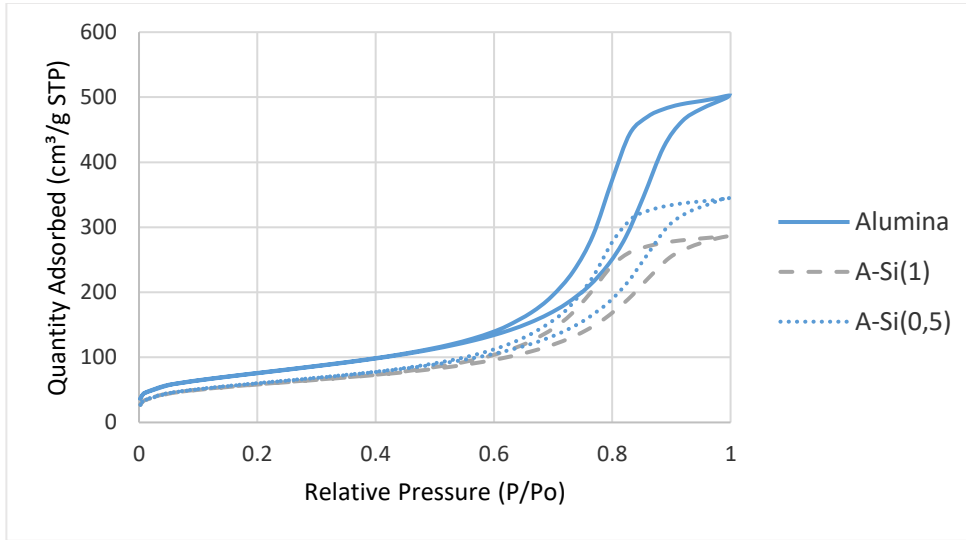


Figura B2. Isotermas de adsorción-desorción para catalizadores NiCu/A

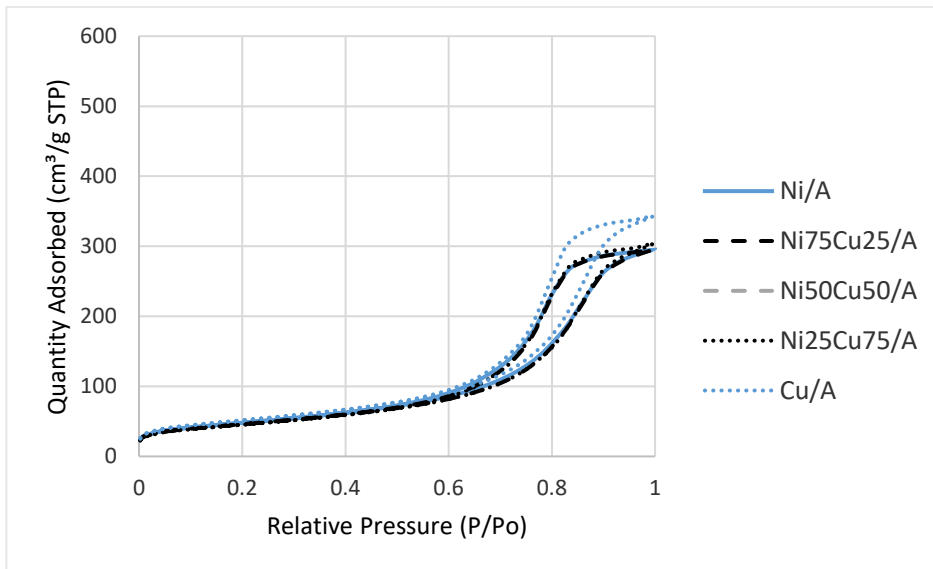


Figura B3. Isotermas de adsorción-desorción para catalizadores NiCu/A-Si(1)

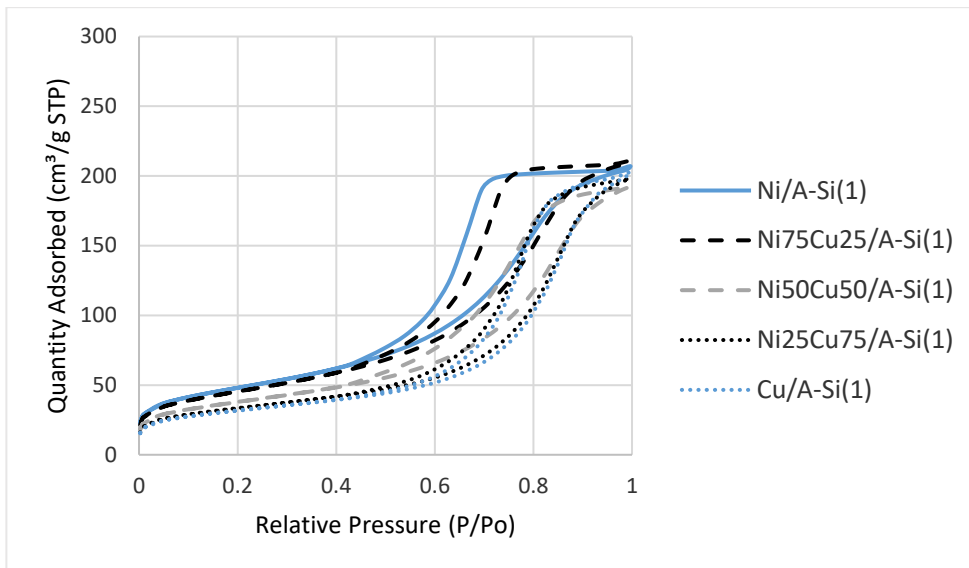
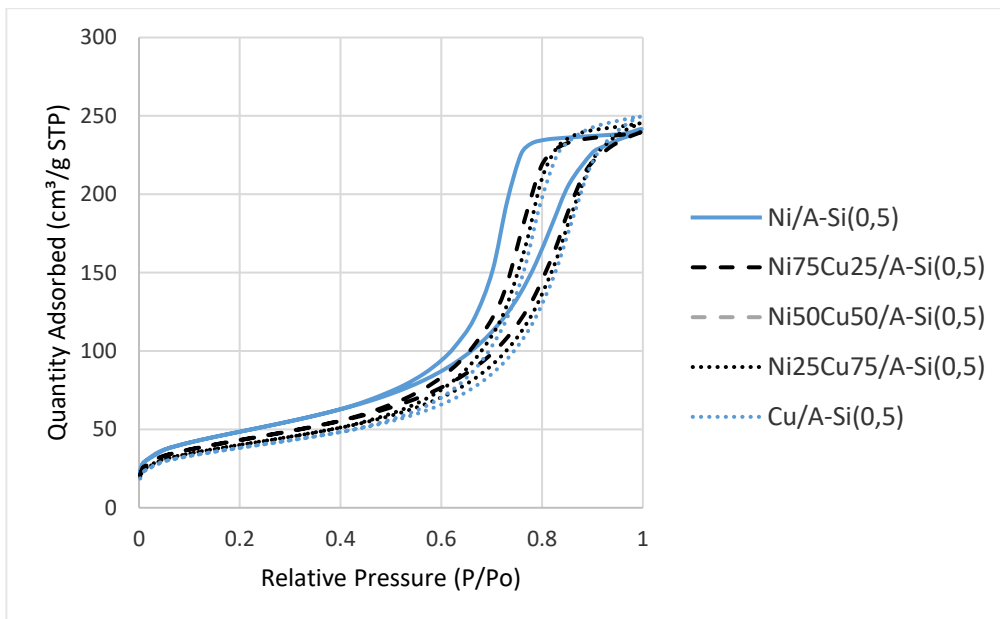


Figura B4. Isotermas de adsorción-desorción para catalizadores NiCu/A-Si(0,5)



ANEXO C. Evolución rendimientos y conversión de guayacol.

Figura C1. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni/A

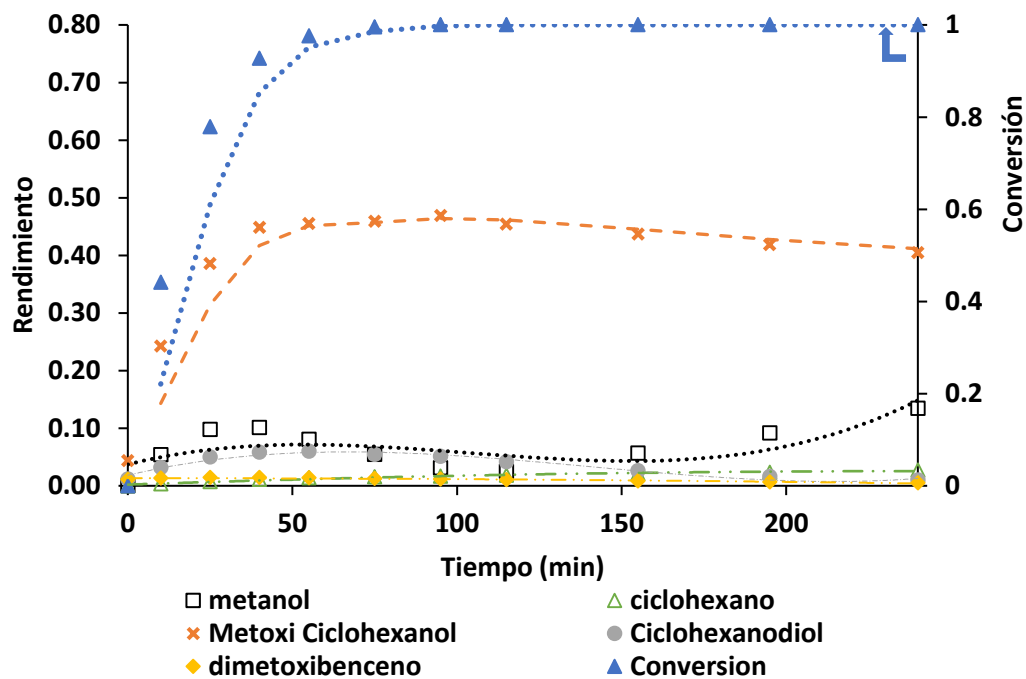


Figura C2. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni75Cu25/A

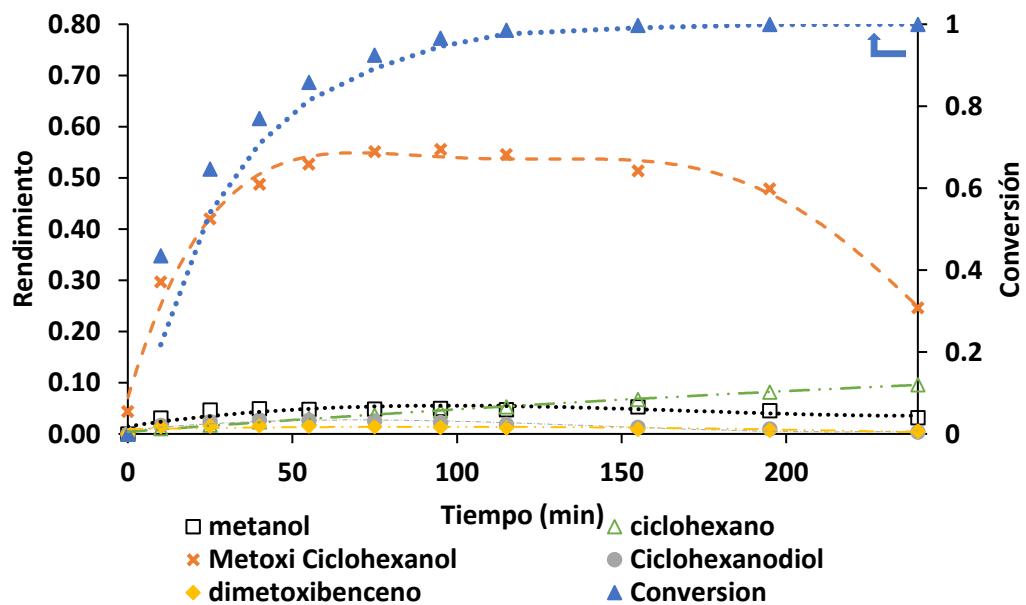


Figura C3. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni50Cu50/A

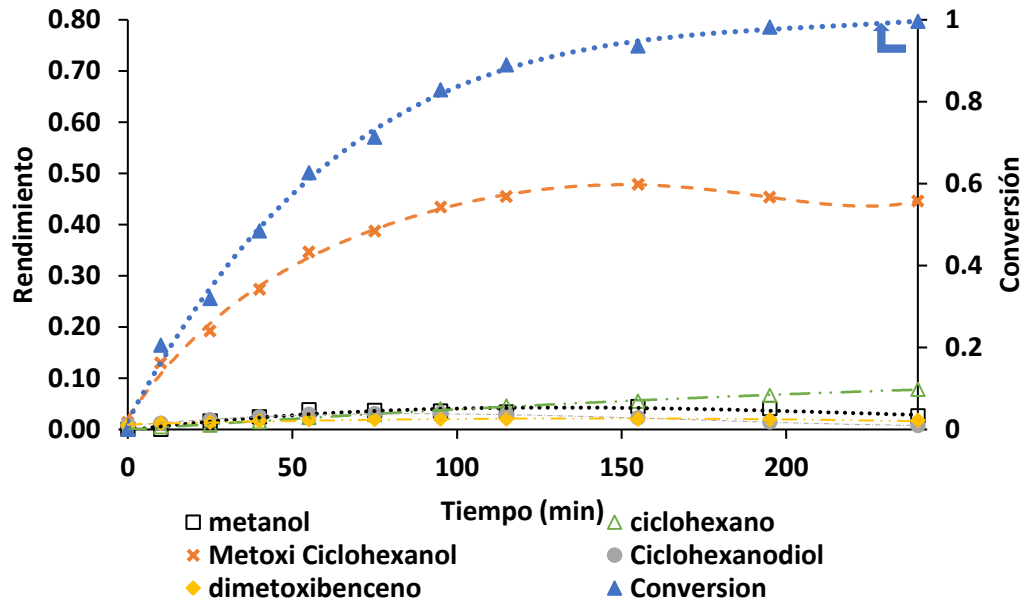


Figura C4. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni25Cu75/A

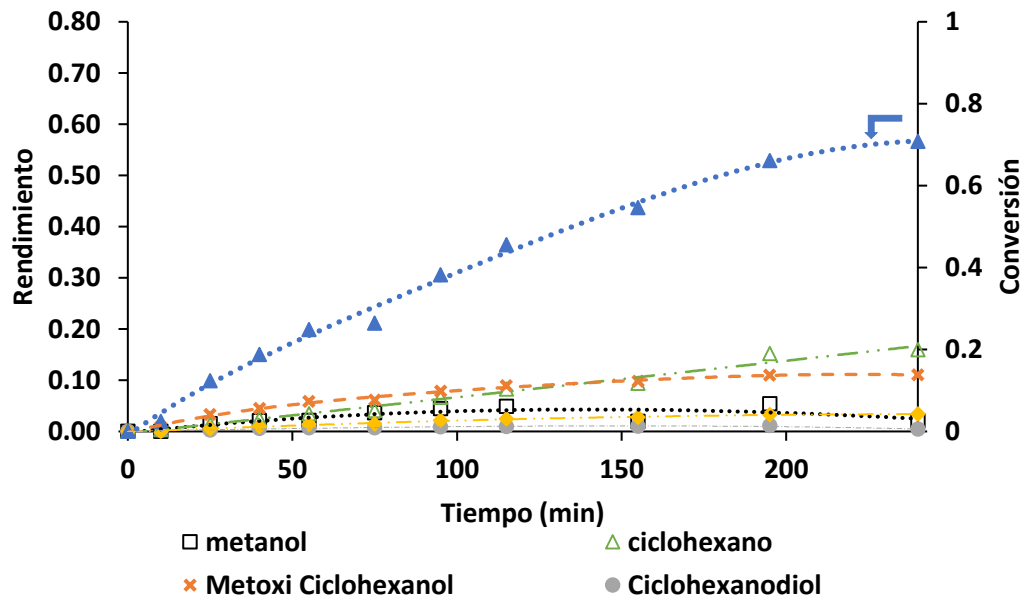


Figura C5. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Cu/A

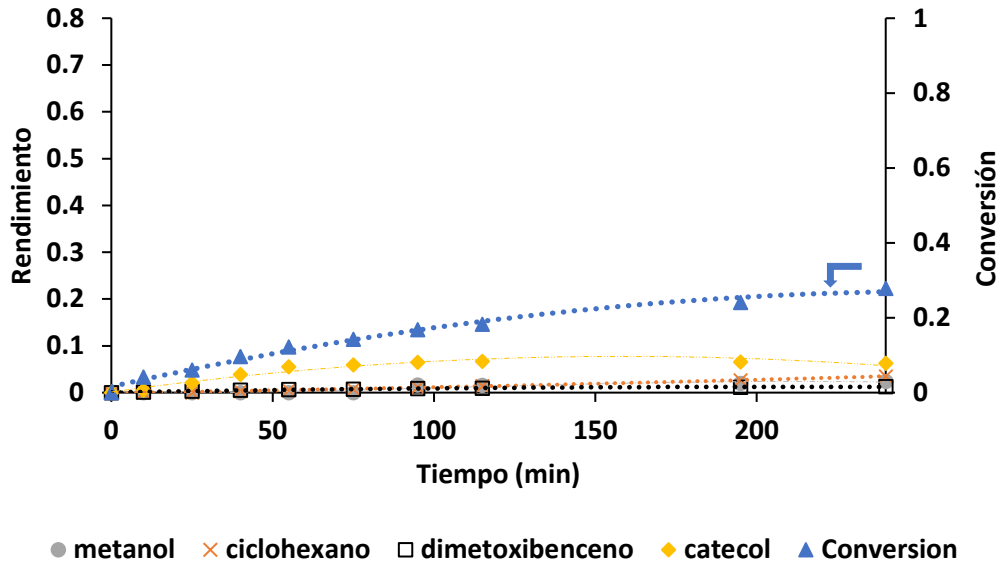


Figura C6. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni/A-Si(1)

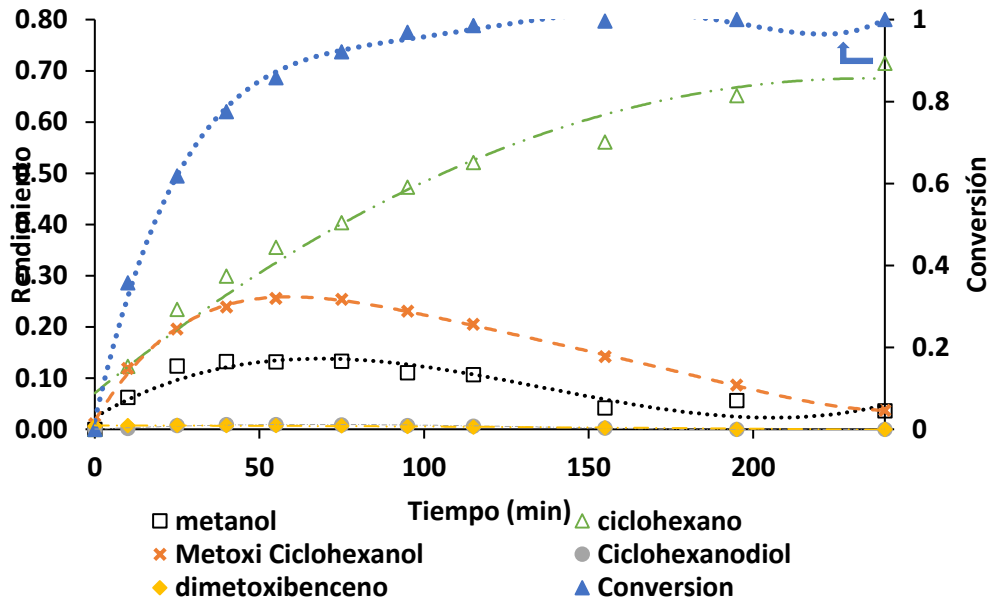


Figura C7. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni75Cu25/A-Si(1)

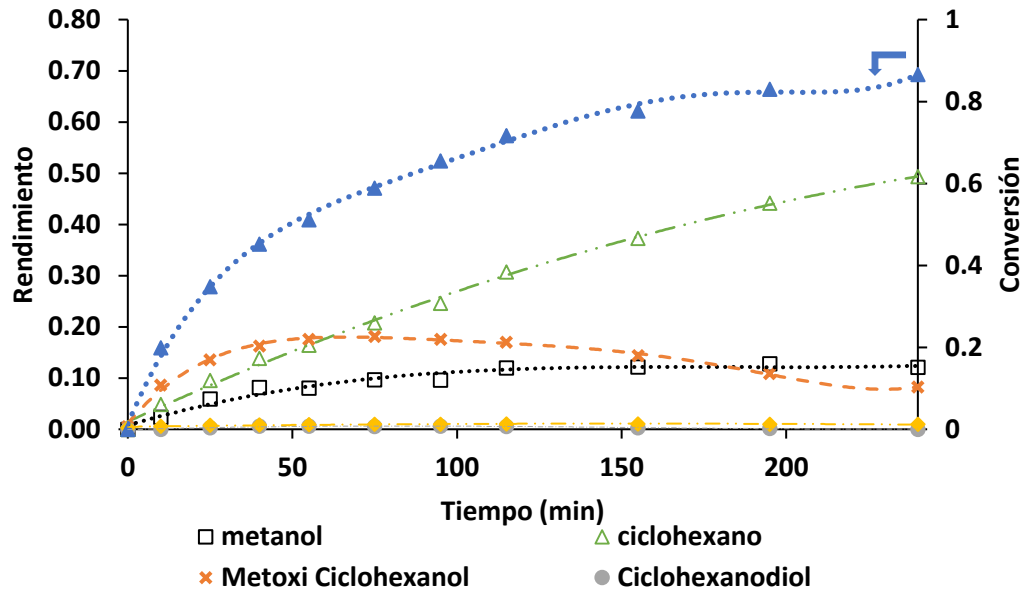


Figura C8. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni50Cu50/A-Si(1)

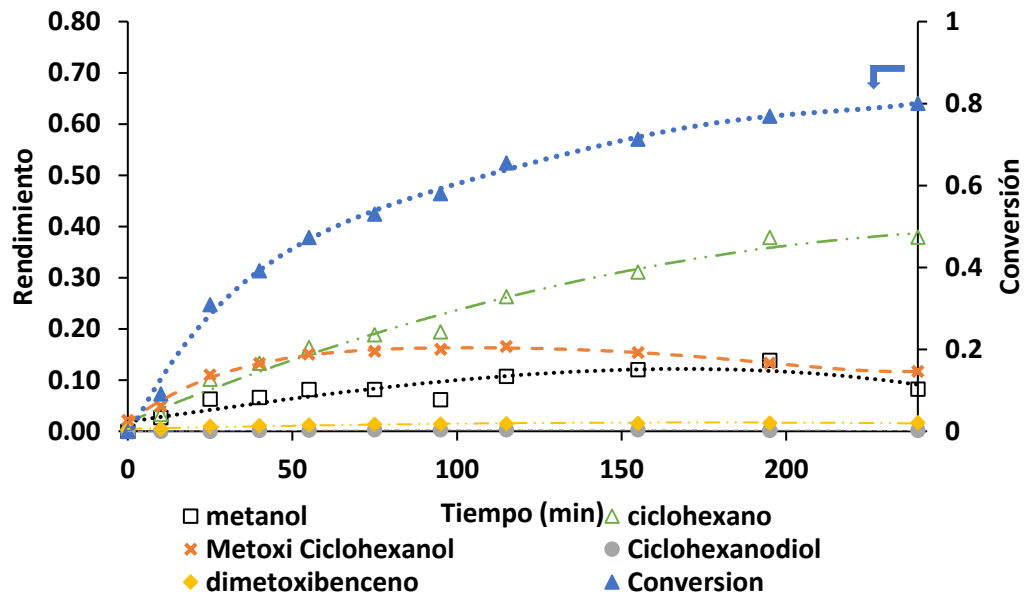


Figura C9. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni₂₅Cu₇₅/A-Si(1)

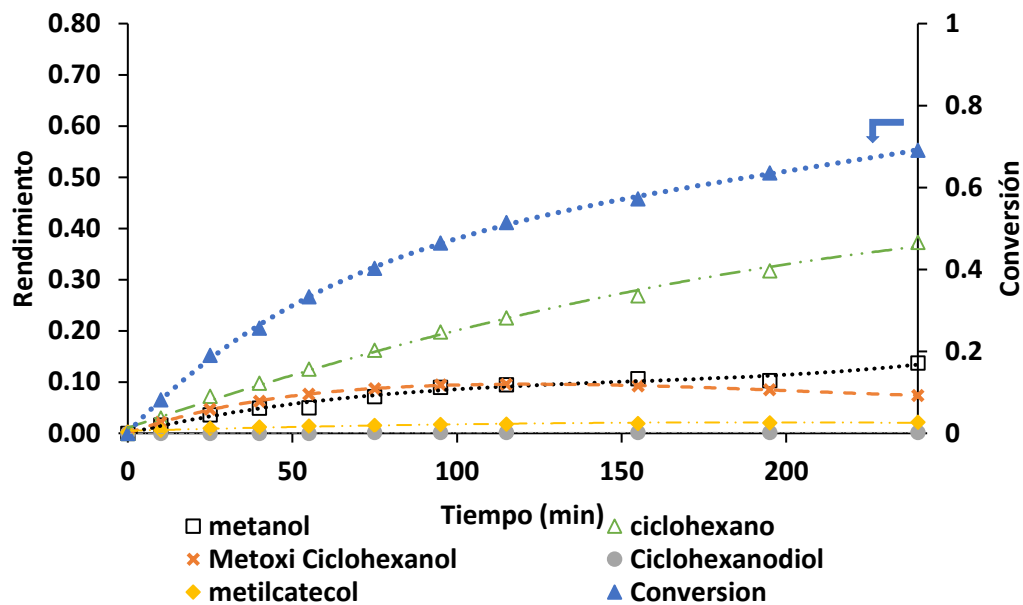


Figura C10. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Cu/A-Si(1)

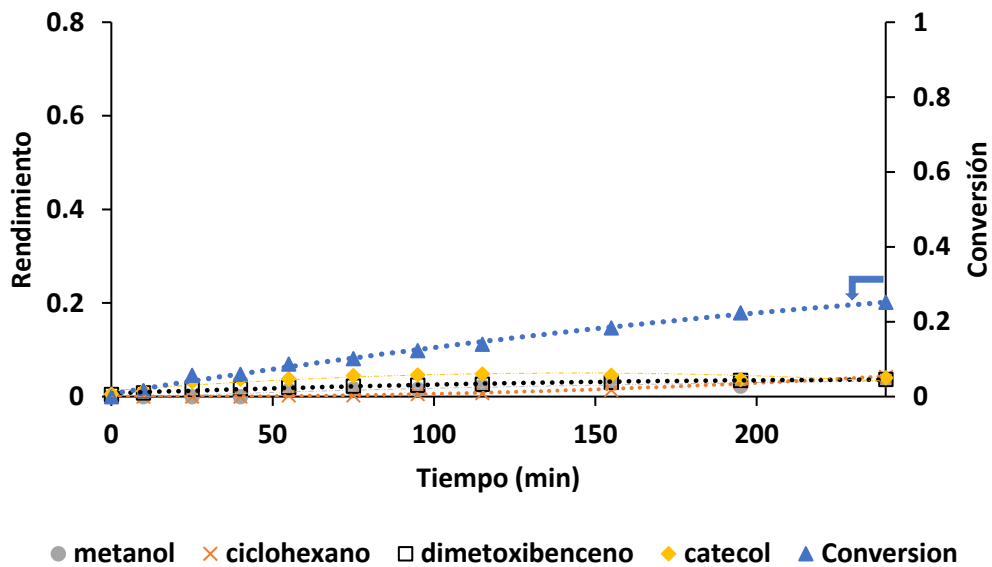


Figura C11. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni/A-Si(0,5)

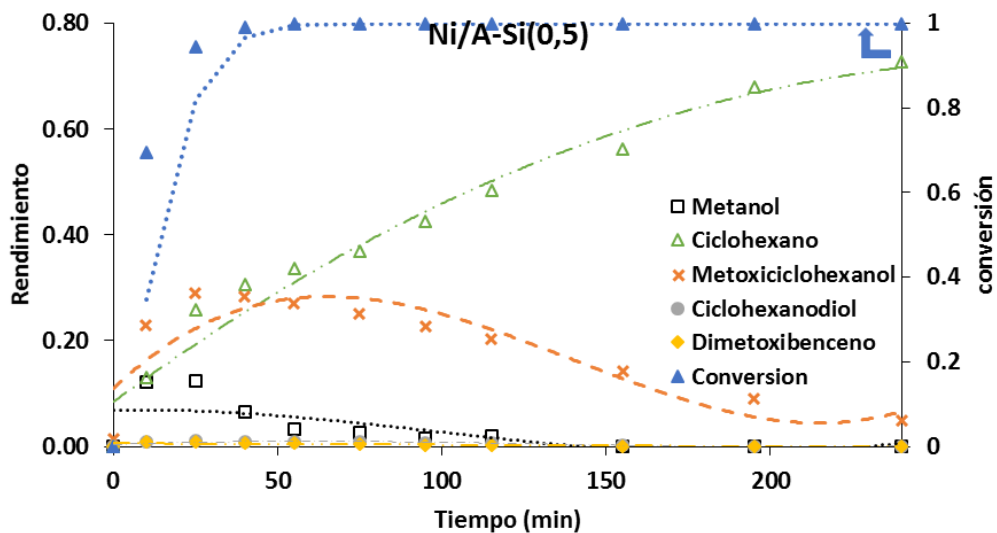


Figura C12. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni75Cu25/A-Si(0,5).

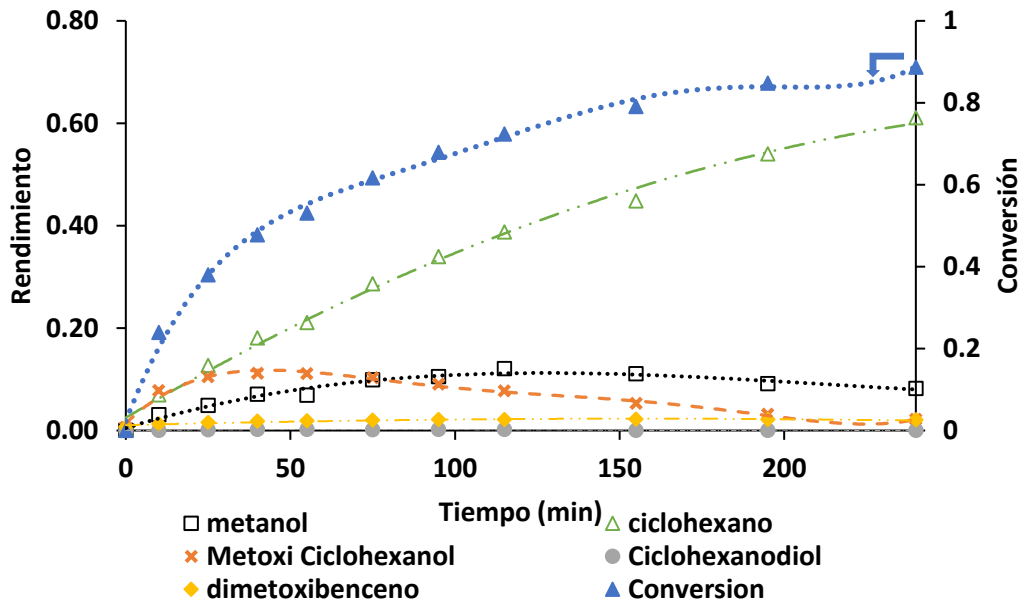


Figura C13. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni50Cu50/A-Si(0,5).

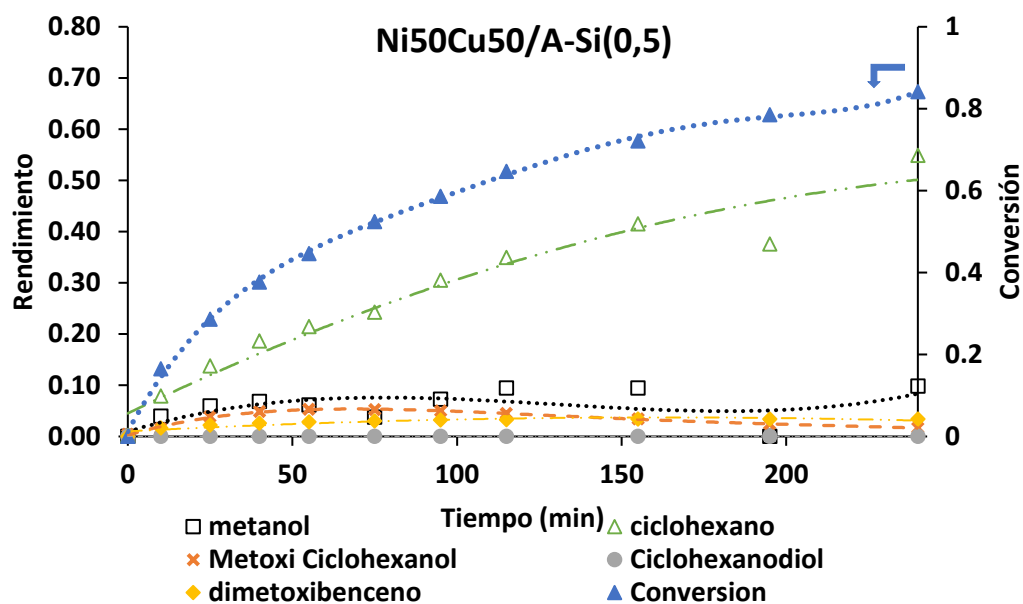


Figura C14. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Ni25Cu75/A-Si(0,5)

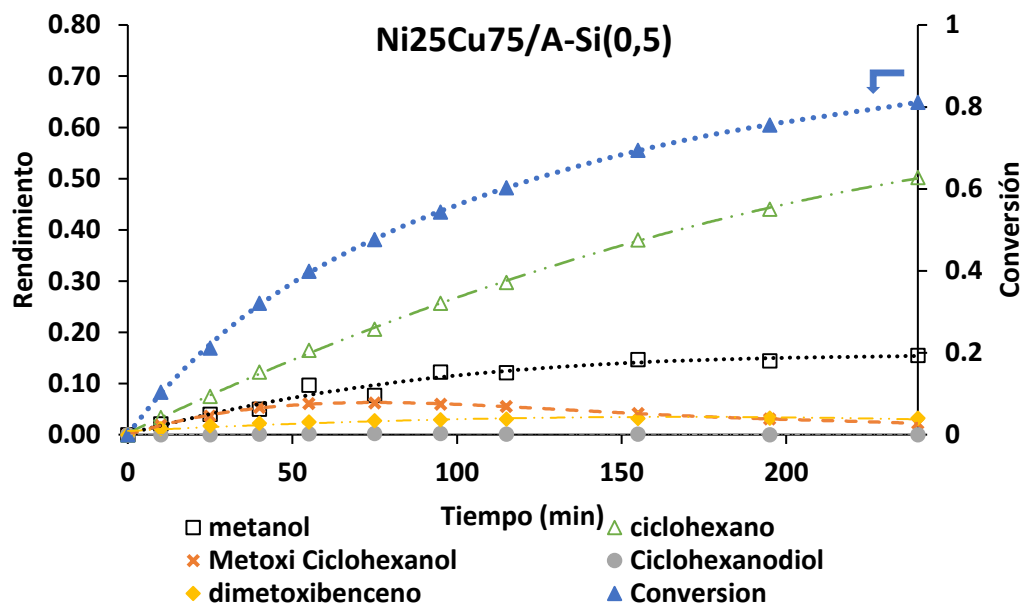


Figura C15. Evolución rendimientos y conversión para catalizador Cu/A-Si(0,5)

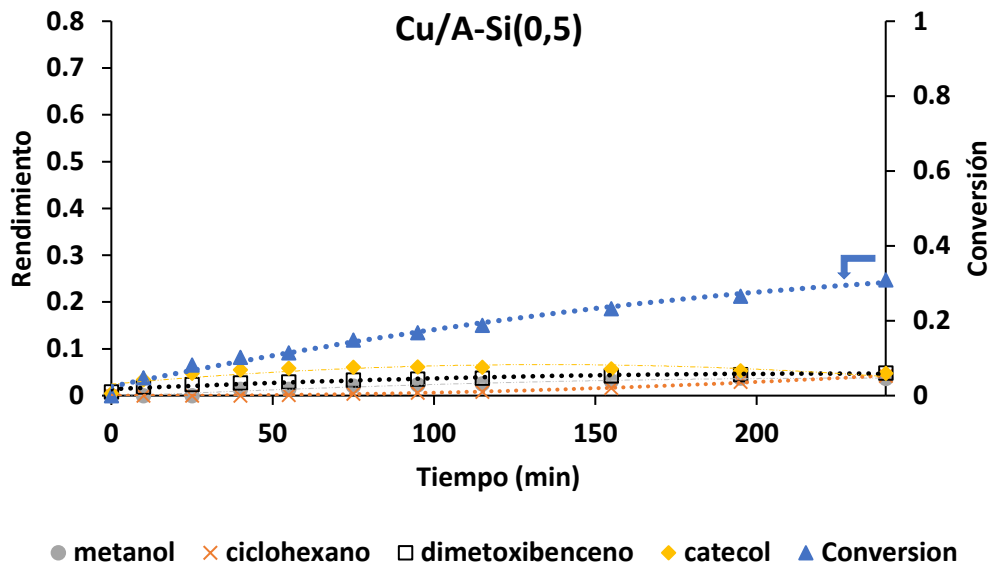


Figura C16. Evolución rendimientos y conversión para soporte alúmina

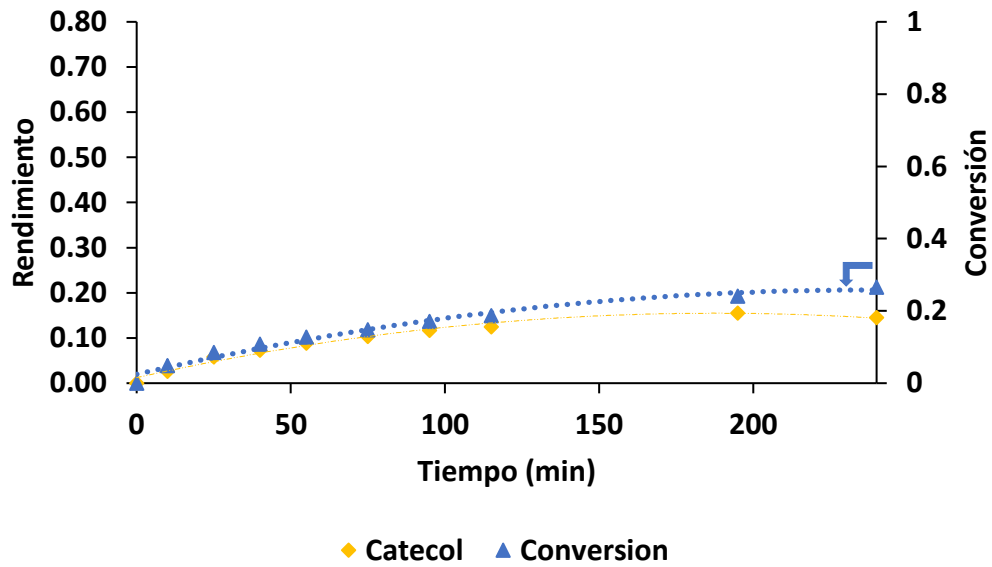


Figura C17. Evolución rendimientos y conversión para soporte A-Si(1).

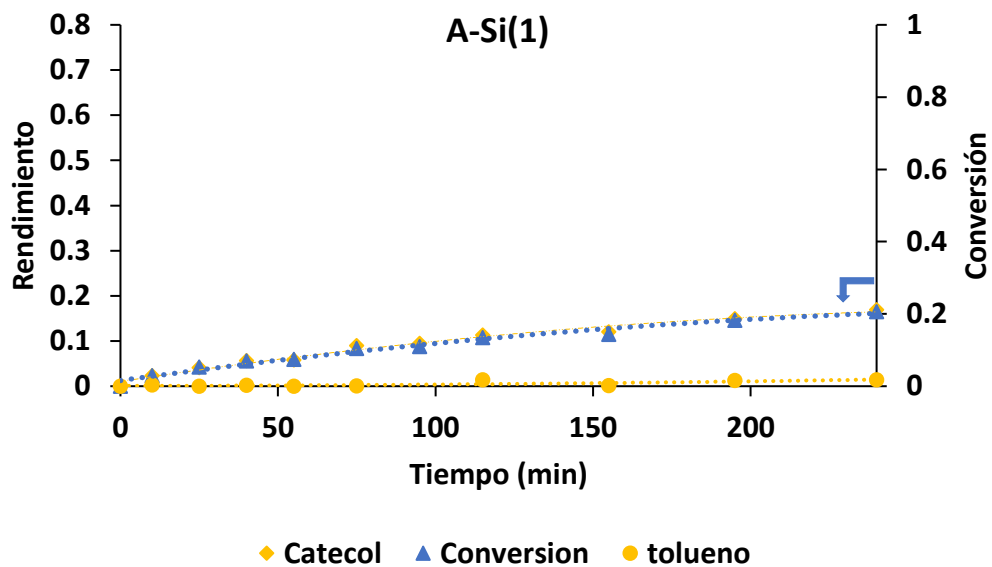


Figura C18. Evolución concentración guayacol para reacción sin catalizador.

