

**OPTIMIZACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE NÍQUEL Y SILICIO EN EL
CATALIZADOR Ni/Al₂O₃-Si PARA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAYACOL**

**LUIS ANDRÉS RESTREPO QUINTERO
YOVANY EDILSON PORTILLA PORTILLA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019**

**OPTIMIZACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE NÍQUEL Y SILICIO EN EL
CATALIZADOR Ni/Al₂O₃-Si PARA HIDRODESOXIGENACIÓN DE
GUAYACOL**

**LUIS ANDRÉS RESTREPO QUINTERO
YOVANY EDILSON PORTILLA PORTILLA**

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

Director

**VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO
PhD. en Ingeniería Química**

Codirectores

**IVÁN DARÍO MORA VERGARA
Ingeniero Químico, M.Sc.**

**RAÚL ANDRÉS REDONDO SERRANO
Ingeniero Químico**

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

2019

DEDICATORIA

A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto de mi vida y haberme dado salud para lograr mis objetivos y afrontar con sabiduría cada una las dificultades que se presentaron a lo largo de la carrera, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente, por estar conmigo en cada paso que doy y por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y mi compañía durante todo mi crecimiento personal y profesional.

A mi madre Orfenia Quintero Duarte, a mi hermano Juan Sebastián Restrepo Quintero y a mi padrastro Adolfo Márquez Medina, quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación siendo mi apoyo en todo momento y los principales motores de mi sueño, por su paciencia, amor y comprensión durante duras noches de trabajo y sacrificio, por ser un ejemplo de motivación e inspiración para salir adelante y por creer en mí y en mis expectativas.

A mi tía María Hermes quintero y su esposo, por haberme acompañado en la primera etapa de mi carrera y el inicio de este gran sueño, por brindarme su cariño, el calor de su hogar, por confiar en mí y en mis habilidades y por acercarme más a Dios. así como, a todos y cada uno de mis familiares por incluirme en sus oraciones y por brindarme su apoyo y sus consejos para hacer de mí una mejor persona.

A el ingeniero Raúl Redondo, por su nobleza e inigualable humildad y su gran disposición a ayudar, a Rosa Jaime, por ser una gran amiga y mujer a la que aprecio con todo mi corazón, por hacerme reír con sus locuras y sus anécdotas en los momentos más difíciles del proyecto, por quedarse conmigo hasta tardes horas de la noche haciendo reacciones y analizando resultados, y por ser mi voz

de aliento en el laboratorio cuando ya quería tirar la toalla y a Laura carolina Ardila, por ser una amiga ejemplar y por incluirme en sus oraciones para que este sueño pudiera ser realidad.

A la vida por este nuevo triunfo y a mis compañeros y a amigos, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas durante estos siete años que estuvieron a mi lado apoyándome y soñando junto conmigo en la realización de esta tesis.

Luis Andrés Restrepo Quintero

DEDICATORIA

Este triunfo va dedicado primeramente a Dios, por ser mi fortaleza y mi ayuda en cada paso que he dado y en especial en los momentos de gran dificultad, por ser mi guía y permitirme luchar sin desfallecer.

A mis padres, Gloria Portilla y Guillermo Portilla, por ser los pilares de mi vida, a ellos les doy gracias por educarme con ahínco y por brindarme sus más sabios consejos. Su confianza y amor son y serán mi mayor inspiración.

A mis hermanos, Luz Dary y Yonatan, a mi tía María y en general a toda mi familia, que creyeron en mí y me impulsaron a superar los obstáculos y lograr mis objetivos.

A mis profesores, amigos, al capítulo estudiantil AIChE, al Servicio de Comedores UIS y al Decanato de Ingenierías Fisicoquímicas por aportar a mi formación profesional y en especial por compartir los buenos momentos vividos, que siempre recordaré con una grata sonrisa, los llevo en el corazón.

Yovany Portilla Portilla

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), por habernos dado la oportunidad de ser parte de ella y abierto las puertas de su seno científico para llevar a cabo nuestras formaciones profesionales, así como también a los diferentes docentes por su dedicación, orientación y sabiduría transmitida, durante el desarrollo del programa de pregrado.

En especial a nuestro director de tesis, el profesor Víctor Gabriel Baldovino, por haber confiado en nosotros como estudiantes de pregrado y darnos la oportunidad de vivir una experiencia de investigación inigualable en las instalaciones del centro de investigación de catálisis de la UIS (CICAT), por su amplio conocimiento sobre el tema de investigación, sus consejos, sus regaños, su apoyo y comprensión en el desarrollo y elaboración de este proyecto.

A Cada uno de uno de nuestros compañeros y colegas del grupo de investigación (CICAT) por compartirnos todos sus conocimientos y acompañarnos durante toda esta travesía, en especial a los ingenieros Iván Mora, Raúl, Jonathan, Carol, Mery, María, Paula, Damián, Diana Sánchez y a Rosa Jaime.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS	22
1.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	23
2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	23
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	25
3. RESULTADOS	28
3.1 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LIMITACIONES DE TRANSPORTE DE MASA Y CALOR	28
3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	31
3.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE NÍQUEL Y SILICIO EN LOS CATALIZADORES	35
4. CONCLUSIONES	40
5. RECOMENDACIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS	50

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Actividad catalítica de los catalizadores preparados expresada en términos del promedio de la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden (kgua). Reacción a 250 °C y pH ₂ : 6.9 MPa.	34
Tabla 2. Modelo con los contenidos metálicos de cada catalizador sintetizado.	35
Tabla 3. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo de superficie de respuesta.	37

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1.Evaluación del criterio de Madon-Boudart para un conjunto de reacciones catalíticas de HDO de guayacol.	29
Figura 2. Conversión de guayacol en función del tiempo de reacción, bajo el efecto de distintas velocidades de agitación.	30
Figura 3.Esquema de reacción de HDO de guayacol con el catalizador estudiado.	32
Figura 4. Conversión de guayacol para el catalizador base junto con el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo.	33
Figura 5. Modelo de superficie de respuesta para la optimización de los contenidos metálicos en los catalizadores sintetizados.	36
Figura 6. Conversión de guayacol para el catalizador óptimo junto con el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo.	39

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Síntesis de catalizadores.....	50
Anexo B. Cálculo del Turn Over Frequency (TOF)	55
Anexo C. Cálculo del TOF para evaluar la posible influencia de limitaciones difusionales sobre el comportamiento catalítico del catalizador sintetizado	56
Anexo D. Conversión y rendimiento para cada catalizador sintetizado y evaluado en reacción.	60
Anexo E. Matrices X y Y para el modelo de optimización.	69
Anexo F. Supuesto de normalidad y varianza constante	70

RESUMEN

TÍTULO: OPTIMIZACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE NÍQUEL Y SILICIO EN EL CATALIZADOR Ni/Al₂O₃-Si PARA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAYACOL *

AUTORES: Luis Andrés Restrepo Quintero, Yovany Edilson Portilla Portilla**.

PALABRAS CLAVE: Biomasa lignocelulósica, guayacol, pirólisis, bioaceite, hidrodesoxigenación (HDO), superficie de respuesta, optimización.

DESCRIPCIÓN:

Los bioaceites obtenidos a partir de la pirólisis rápida surgen como una fuente de energía renovable. Sin embargo, su alto contenido de moléculas oxigenadas les confiere propiedades indeseadas para su uso como combustible. Por tal motivo, se requiere la implementación de distintos procesos orientados a mejorar su calidad. Dentro los que se destaca la hidrodesoxigenación (HDO) de guayacol, cuyo tratamiento permite eliminar el oxígeno en forma de agua y metanol, mejorando su estabilidad térmica y aumentando su densidad de energía como combustible. Para dicha reacción se sintetizaron nueve catalizadores por duplicado de Ni soportados en alúmina modificada con SiO₂, para un total de dieciocho muestras con diversos contenidos metálicos. La evaluación catalítica se realizó en un reactor batch a 250°C, presión de H₂ de 6.9 MPa, 902 rpm y empleando ca. 0.15 g de catalizador. Se usó xileno como solvente y dodecano como estándar interno para el análisis cromatográfico. Adicionalmente, se hicieron una serie de pruebas catalíticas para evaluar la posible influencia de limitaciones difusionales sobre el comportamiento catalítico del mismo y se planteó un modelo de segundo orden, que permitió establecer los contenidos óptimos de Ni y Si por el método del gradiente máximo. El modelo ajustado permitió generar la superficie de respuesta, con la cual se logró determinar las condiciones que optimizan (maximizan) la conversión de guayacol, siendo los contenidos óptimos 96.39% de níquel y 92.68% de silicio con respecto al catalizador de referencia, alcanzando una conversión máxima de guayacol de 71.39%.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 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: OPTIMIZATION OF THE CONTENTS OF NICKEL AND SILICON IN THE CATALYST Ni/Al₂O₃-Si FOR HYDRODESOXIGENACIÓN DE GUAIACOL *

AUTHOR: LUIS ANDRÉS RESTREPO QUINTERO, YOVANY EDILSON PORTILLA PORTILLA **.

KEYWORDS: Lignocellulosic biomass, guaiacol, pyrolysis, bio-oil, hydrodeoxygenation (HDO), response surface, optimization.

DESCRIPTION:

Bioaceites obtained from rapid pyrolysis arise as a renewable energy source. However, their high content of oxygenated molecules gives them unwanted properties for use as fuel. For this reason, the implementation of different processes aimed at improving its quality is required. Among which stands out the hydroxy oxygenation (HDO) of guaiacol, whose treatment allows to eliminate oxygen in the form of water and methanol, improving its thermal stability and increasing its energy density as fuel. For said reaction, nine duplicate Ni catalysts supported on alumina modified with SiO₂ were synthesized, for a total of eighteen samples with various metal contents. The catalytic evaluation was performed in a 250 ° C batch reactor, H₂ pressure of 6.9 MPa, 902 rpm and using ca. 0.15 g of catalyst. Xylene was used as solvent and dodecane as an internal standard for chromatographic analysis. Additionally, a series of catalytic tests were carried out to evaluate the possible influence of diffusional limitations on the catalytic behavior of the same and a second order model was proposed, which allowed establishing the optimal Ni and Si contents by the maximum gradient method. The adjusted model allowed generating the response surface, with which it was possible to determine the conditions that optimize (maximize) the conversion of guaiac, the optimal contents being 96.39% nickel and 92.68% silicon with respect to the reference catalyst, reaching a maximum guaiacol conversion of 71.39%.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 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

INTRODUCCIÓN

La economía colombiana depende principalmente de la industria de los hidrocarburos (petróleo y gas natural) ya que este sector representa el 59.3% de las exportaciones y responde por la mitad de la balanza comercial del país ¹. Sin embargo, en los últimos años, se ha generado incertidumbre debido a la disminución de las reservas de gas natural; que, pasaron de 11.7 a 9.8 años en 2018, y de petróleo, se estima que la autosuficiencia de crudo nacional oscila en 6.2 años de consumo ^{2 3}. Por estos motivos, el Gobierno nacional dio inicio a unas políticas orientadas para incentivar la producción y el uso de biocombustibles, con el objetivo de promover una alternativa de desarrollo productivo para la ocupación formal del suelo, contribuir a la generación de empleo y diversificar la canasta energética del país ⁴.

Actualmente, Colombia produce biocombustibles líquidos de primera generación; etanol y biodiesel, a partir de caña de azúcar, yuca y aceite de palma en refinerías ubicadas en los departamentos del Valle del Cauca, Cundinamarca y Meta, en la Costa Caribe, y en Barrancabermeja. Estas refinerías producen 1.200.000 Litros de bioetanol por día, con el cual se reemplaza el 8.5% de la gasolina que se consume en el país y 10.000 barriles de biodiesel por día, sustituyendo el 9% del diésel usado,

¹ DANE. Boletín Técnico De Exportaciones. [En línea]. (Citado en 11 mayo 2019). Disponible en https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/boletines/exportaciones/bol_exp_jun19.pdf

² DIARIO LA ECONOMÍA. Economía Colombiana sigue dependiendo de la explotación de crudo. [En línea]. (Citado en 11 mayo 2019). Disponible en <http://diariolaeconomia.com/mineria-y-petroleo/item/3009-economia-colombiana-sigue-dependiendo-de-la-explotacion-de-crudo.html>

³ DIARIO LA REPÚBLICA. Reservas de gas en Colombia alcanzan para 9,8 años, mientras las de petróleo para 6,2 años. [En línea]. (Citado en 2 junio 2019). Disponible en <https://www.larepublica.co/economia/las-reservas-de-gas-en-colombia-solo-alcanzan-para-98-anos-2861577>

⁴ PROCOLOMBIA. Inversión en el sector de Biocombustibles en Colombia. [En línea]. (Citado en 2 junio 2019). Disponible en <https://www.inviertaencolombia.com.co/images/Adjuntos/SECTOR-BIOCOMBUSTIBLES2016.pdf>

principalmente, en sistemas de transporte terrestre, generando 28.444 empleos directos y 150.072 indirectos, contribuyendo al sustento diario de 714.064 personas⁵. No obstante, el crecimiento de la industria de los biocombustibles como respuesta al aumento en la demanda energética y al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles en el país, podría generar una variación en los precios de algunos alimentos de la canasta familiar, vulnerándose la seguridad alimentaria de la población y destinándose gran parte del territorio nacional para el cultivo de insumos necesarios en la producción de los mismos.

Para evitar el escenario anterior, se han desarrollado biocombustibles de segunda generación, es decir aquellos que utilizan materias primas que no compitan con la producción de alimentos y normalmente se consideran residuos.

Una alternativa para producir biocombustibles de segunda generación es aprovechar la biomasa lignocelulósica como fuente potencial de energía renovable, ya que ésta es, en principio, abundante, barata y reduce la emisión de gases de efecto invernadero ⁶. Para usar la biomasa lignocelulósica como materia prima en la producción de biocombustibles es necesario reducir la complejidad de estos biopolímeros y transformarlos en moléculas simples mediante procesos de descomposición térmica como la pirólisis rápida; en donde la biomasa es tratada en ausencia de oxígeno y calentada a temperaturas alrededor de 500°C durante tiempos de residencia cortos (~ 1 s), obteniéndose un producto líquido llamado bioaceite que puede ser aprovechado energéticamente debido a su similitud con los

⁵ FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA Preguntas Frecuentes de los Biocombustibles. [En línea]. (Citado en 11 mayo 2019). Disponible en <https://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-923.htm>

⁶ SAIDI, Majid, et al. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. [Base de datos en línea]. 2014. Energy & Environmental Science, 103-129. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ee/c3ee43081b#!divAbstract>

combustibles derivados del petróleo y a su bajo contenido de moléculas azufradas y nitrogenadas ^{7 8}.

Los bioaceites obtenidos por pirólisis rápida están constituidos principalmente por agua y una mezcla de más de 300 compuestos aromáticos con una alta cantidad de grupos oxigenados, que incluyen hidroxialdehídos, hidroxicetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes, éteres y fenoles. Sin embargo, el alto contenido de oxígeno de los bioaceites crudos (35-50% en peso) es el responsable de su bajo poder calorífico, su alta acidez (pH 2-4), su alta viscosidad y su pobre estabilidad térmica, que dificultan su almacenamiento, transporte y uso directo como combustible ^{9 10 11}. En consecuencia, el mayor reto tecnológico consiste en desarrollar rutas eficientes para refinar los bioaceites y transformarlos en biocombustibles de alta calidad.

Entre las distintas rutas orientadas a reducir el contenido de oxígeno en los bioaceites, la hidrodesoxigenación catalítica (HDO), consiste en tratar el biocombustible entre 200 y 600°C bajo presiones de H₂ entre 3 y 8 MPa, en presencia de catalizadores heterogéneos, para eliminar el oxígeno en forma de agua y metanol mejorando así su estabilidad térmica y aumentando su densidad de

⁷ MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles y STEELE, Philip. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. [Base de datos en línea]. Marzo 10 de 2006. *Energy & Fuels*, 20, 848-889. (Citado en 17 septiembre 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0502397>

⁸ BRIDGWATER, Anthony. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. [Base de datos en línea]. Marzo 3 de 2011. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94. (Citado en 30 julio 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411000638?via%3Dihub>

⁹ MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles y STEELE, Philip. Op. Cit.

¹⁰ CZERNIK, Stefan; BRIDGWATER, Anthony. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. [Base de datos en línea]. Febrero 27 de 2004. *Energy & Fuels*, 18, 590-598. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef034067u>

¹¹ URIEN, Andrea. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Julio 26 de 2013. Tesis de maestría en Ingeniería Química. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <http://hdl.handle.net/10261/80225>

energía como combustible ^{12 13}. Los estudios de HDO de aceites derivados de la lignina generalmente emplean compuestos modelos tales como fenol, anisol y guayacol que representan en gran medida su comportamiento. Especialmente, el guayacol posee en su estructura dos grupos funcionales oxigenados diferentes: metoxi e hidroxilo, que le confieren baja estabilidad térmica y tendencia a formar compuestos de alto peso molecular y coque durante las reacciones de HDO ¹⁴.

Diferentes investigaciones han estudiado el desempeño de catalizadores basados en sulfuros Ni-MoS₂/Al₂O₃ y Co-MoS₂/Al₂O₃ en HDO ^{15 16 17 18}, sin lograr resultados de potencial valor industrial porque en estos materiales el azufre se lixivia durante la operación y contamina los productos de reacción. Además, para que los catalizadores mantengan sus propiedades se deben adicionar agentes sulfurantes al alimento de reacción. Más allá de los sulfuros, los investigadores han ensayado

¹² FURIMSKY, Edward. Catalytic hydrodeoxygenation. [Base de datos en línea]. Junio 12 de 2000. Applied Catalysis A: General, 199, 147–190. (Citado en 17 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X99005554?via%3Dihub>

¹³ MORTENSENA, Peter, et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. [Base de datos en línea]. Noviembre 4 de 2016. Applied Catalysis A, 407, 1-19. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11005138?via%3Dihub#>

¹⁴ MA, Hongwei, et al. Production of oxygen-containing fuel from lignin bio-oil: Guaiacol as the model compound. [Base de datos en línea]. Febrero de 2016. Energy procedia, 158, 370-375. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610219301274?via%3Dihub>

¹⁵ LAURENT, Etienne; DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. [Base de datos en línea]. Febrero 17 de 1994. Applied Catalysis A: General, 109, 97-115. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X94850054?via%3Dihub>

¹⁶ ROMERO, Yilda; RICHARD, Frederic; BRUNET, Sylvette. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. [Base de datos en línea]. Agosto 1 de 2010. Applied Catalysis B: Environmental, 98, 213-223. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337310002407#>

¹⁷ BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. [Base de datos en línea]. Enero 14 de 2011. Applied Catalysis B: Environmental, 101, 239-245. (Citado en 3 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337310004728>

¹⁸ BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. [Base de datos en línea]. Enero 14 de 2011. Applied Catalysis B: Environmental, 101, 246–255. (Citado en 3 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337310004856>

nitruros ¹⁹, fosfuros ²⁰, metales nobles ^{21 22 23 24}y de transición individuales o en combinaciones bimetálicas dispersos en diversos óxidos en la HDO de guayacol ^{25 26 27 28}.

Por otra parte, Redondo *et al* mostraron que un sistema catalítico basado en Ni disperso sobre, un aluminosilicato es altamente eficiente para la HDO de guayacol pues, produce altos rendimientos de ciclohexano sin promover rutas de reacción que conlleven intermediarios asociados con la deposición de especies carbonosas

¹⁹ GHAMPSON, Isaac, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties. [Base de datos en línea]. Octubre 10 de 2012. Applied Catalysis A: General, 439–440, 111–124. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X12004115?via%3Dihub#!>

²⁰ ZHAO, Chen, et al. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. [Base de datos en línea]. Enero 6 de 1980. Angewandte Chemie, 121, 4047-4050. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200900404>

²¹ ZHAO, Haiyan, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. [Base de datos en línea]. Enero 4 de 2011. Applied Catalysis A: General, 391, 305-310. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X1000534X#!>

²² GUTIERREZ, Andrea, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. [Base de datos en línea]. Octubre 15 de 2009. Catalysis Today, 147, 239–246. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586108005397#!>

²³ OLCESE, Roberto, et al. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst. [Base de datos en línea]. Abril 5 de 2012. Applied Catalysis B: Environmental, 115-116, 63-73. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337311005662#!>

²⁴ LU, Jianmin; HEYDEN, Andreas. Theoretical investigation of the reaction mechanism of the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Ru(0001) model surface. [Base de datos en línea]. Enero de 2015. Journal of Catalysis, 321, 39-50. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951714003078?via%3Dihub>

²⁵ BUI, Van Ngoc, et al. Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed. [Base de datos en línea]. Mayo 15 de 2009. Catalysis Today, 143, 172–178. (Citado en 19 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586108005750>

²⁶ GONZÁLEZ, Miguel; RESASCO, Daniel. Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt-Sn Catalysts. [Base de datos en línea]. Julio 26 de 2011. Energy Fuels, 25, 4155-4162. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef200728r>

²⁷ SUN, Junming, et al. Carbon-supported bimetallic Pd-Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol. [Base de datos en línea]. Octubre de 2013. Journal of Catalysis, 306, 47-57. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951713001930?via%3Dihub>

²⁸ BYKOVA, Alekseeva, et al. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. [Base de datos en línea]. Febrero 22 de 2012. Applied Catalysis B: Environmental, 113-114, 296-307. (Citado en 19 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337311005601#!>

sobre la superficie del catalizador; estas últimas son responsables de su eventual desactivación^{29 30 31 32}.

En aras de optimizar la formulación del catalizador antes mencionado, el presente trabajo estudió la optimización de sus contenidos de níquel y silicio para la hidrodesoxigenación de guayacol. Para ello, se diseñó una metodología de diseño experimental basada en un diseño factorial 2^2 completo con un punto central y cuatro puntos axiales³³. Este diseño permitió la formulación de un modelo de superficie respuesta de segundo orden con el objetivo de medir el efecto conjunto de los factores en la actividad catalítica.

²⁹ MORA, Iván Darío. Desarrollo de catalizadores para valoración energética de bioaceites. Tesis de maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2014

³⁰ MORA, Iván Darío, et al. Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. [Base de datos en línea]. Noviembre 15 de 2013. Applied Catalysis A: General, 474, 59-68. (Citado en 19 agosto 2019). Disponible en <https://bit.ly/2MpRutq>

³¹ REDONDO, Raúl. Síntesis de catalizadores NiCu para HDO de guayacol usando como soporte alúmina y alúmina modificada con óxido de silicio. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander, 2017

³² MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. 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. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander, 2018

³³ MYERS, Raymond; MONTGOMERY, Douglas y ANDERSON-COOK, Christine. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-17446-3

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la variación del contenido de níquel y silicio en catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ sobre la hidrodeshidrogenación de guayacol.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el efecto del contenido de níquel y silicio sobre la actividad y selectividad sobre la HDO de guayacol.
- Proponer una función que permita encontrar el contenido adecuado de níquel y silicio en la HDO de guayacol, utilizando un modelo de superficie de respuesta basado en los resultados catalíticos.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

A continuación, se hace una descripción detallada del protocolo de síntesis de los catalizadores, las técnicas de caracterización usadas para determinar sus contenidos metálicos, y las condiciones de operación empleadas durante la evaluación catalítica.

En este último sentido, se describen una serie de pruebas realizadas para determinar la posible influencia de limitaciones difusionales sobre los resultados catalíticos. Finalmente, se describe la metodología adoptada para la optimización de los contenidos metálicos de los catalizadores en función de reactividad en la HDO de guayacol.

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Siguiendo un plan experimental de diseño factorial 2^2 con un punto central y cuatro puntos axiales, se sintetizaron nueve catalizadores por duplicado para un total de dieciocho muestras de catalizadores con diversos contenidos de níquel y silicio. Para identificar los catalizadores, se utilizó la siguiente nomenclatura: Ni (X_1) - Si (X_2), en donde X_1 Y X_2 representan los porcentajes relativos de níquel y silicio con respecto a la formulación original del catalizador Ni/Al-Si sintetizado por Redondo et al (ver Anexo A, tabla A1) ³⁴ ³⁵. La síntesis de los catalizadores siguió el procedimiento descrito por Redondo et al ³⁶ ³⁷ ³⁸. Los contenidos de níquel y silicio

³⁴ REDONDO, Raúl Op. Cit

³⁵ MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Op. Cit.

³⁶ REDONDO, Raúl Op. Cit

³⁷ MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Op. Cit.

³⁸ SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DE COLOMBIA (SIC). Materiales catalíticos sólidos y su método de obtención. Inventor: UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE

se midieron mediante espectrofotometría de absorción atómica con llama (aire-acetileno-óxido nitroso) empleando certificados marca CertiPUR de Merck y usando un equipo Agilent Spectraa 240 S (240 FS AA).

Para la cuantificación, se emplearon dos curvas de calibración (absorbancia vs concentración) siguiendo métodos estándares de lectura SM 3111 B y SM 3111 D para níquel y silicio respectivamente ³⁹].

Las muestras fueron sometidas a un proceso de digestión ácida realizado dentro de una cámara de extracción de gases. Para la digestión se pesaron ca. 0.2060 g de muestra de cada catalizador y se depositaron dentro de un vaso de teflón (100 mL) calentado a 80°C usando un baño María de arena. A la muestra se le adicionaron, gota a gota, 1.5 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄, Merck, 65%) y 2 mL de ácido fluorhídrico (HF, Merck, 80%). A medida que se agregaba el HF se observaba la liberación de trióxido de azufre en forma de humo blanco (tóxico) como resultado al proceso de digestión del silicio y a la evacuación del exceso del mismo. Una vez dejó de salir humo del vaso de teflón, se adicionaron 100 mL de un aforo de agua tipo 1 y se agitó el contenido del vaso de teflón periódicamente con espátulas de plástico hasta obtener una solución homogénea. Por último, se retiró el vaso de teflón del baño María, se dejó enfriar y se almacenó su contenido en envases plásticos para luego ser analizados en el espectrofotómetro mencionado anteriormente ⁴⁰.

SANTANDER. Fecha de solicitud: 17, mayo, 2019. Colombia, patente de investigación. NC2019/0005106. 26, mayo, 2019.

³⁹ BAIRD, Rodger; EATON, Andrew y RICE, Eugene. Standars Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington D. C.: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 2017 ISBN 9780875532875

⁴⁰ WESTERMAN, David, et al. Chemical Analysis of Vanadium Pentoxide Catallysts. [Base de datos en línea]. Enero 6 de 1980. Analytica Chimica Acfa, 117, 285-291. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003267080870280#!>

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Para las pruebas catalíticas, se pesaron ca. 0.15 g de cada catalizador con diámetros de partículas entre 75-180 μm . Las muestras de catalizador se depositaron cada vez en un reactor en U de cuarzo y se sometieron a un proceso de reducción ex-situ a 350°C durante 4 h empleando un flujo de H_2 (100 mL/min) previo a cada reacción ⁴¹.

El montaje y las condiciones de reacción empleadas para evaluar el comportamiento de los catalizadores es similar al descrito por otros investigadores del CICAT ⁴². Se utilizó un reactor por lotes de acero inoxidable de 570 mL (Parr serie 4570/80) operado a 250°C, presión de H_2 de 6.9 MPa y velocidad de agitación de 902 rpm. El reactor se cargó con 210 mL de una mezcla compuesta por 3.7% p/p de guayacol (Sigma-aldrich, 98%), 2% p/p de dodecano (Merck, 99%), empleado como estándar interno para el análisis cromatográfico, 94.3% p/p de xileno (J.T. Baker, 99%) usado como solvente y conservando una relación (catalizador/guayacol) de 0.21 en cada reacción.

Una vez cargado el reactor se agregó el catalizador, se selló herméticamente y se retiró el aire atrapado en su interior con ciclos de presurización - despresurización de N_2 (6.9 MPa) verificando la ausencia de fugas. Finalmente, se encendió el rotor del reactor para mantener el sistema en agitación constante y se calentó hasta 250°C. Cuando la temperatura llegó a este valor, se inyectó hidrógeno hasta obtener la presión de reacción e inmediatamente se tomó la primera muestra líquida del sistema concerniente al tiempo cero. Luego, se tomaron muestras a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75 y 90 min. Las muestras de reacción fueron almacenadas en viales de 1.5 mL y posteriormente analizadas en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100mx0.25mmx0.5 μm).

⁴¹ MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Op. Cit.

⁴² REDONDO, Raúl Op. Cit

La entrada Split-splitless del instrumento 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 en 90°C y que luego aumentaba a 130°C. Esta temperatura se mantenía por 0.5 min para luego subirla hasta 180°C, donde también se mantenía por 0.5 min, antes de alcanzar 220°C como paso final del programa. Esta última temperatura se mantenía por 3 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 patrones y su cuantificación se llevó a cabo usando curvas de calibración. Para expresar los resultados de las pruebas catalíticas se calcularon: la conversión de guayacol, el rendimiento hacia determinado producto de reacción j (Y_i) y la constante de velocidad inicial de reacción ($k_{gua} [=] \text{min}^{-1} \text{g}^{-1} \text{cm}^3$); asumiendo una cinética de pseudo primer orden con respecto al guayacol. k_{gua} se calculó por regresión lineal de la ecuación (Ec. 1) ^{43 44 45}. En el caso específico de este último parámetro se tomaron en cuenta los datos obtenidos en las primeras muestras de reacción hasta un tiempo máximo de 30 min.

$$-\ln \left(\frac{c_i}{c_0} \right) = k_{gua} w f \left(\frac{t}{v} \right) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde, c_i y c_0 [g/mol] 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.

⁴³ LAURENT, Etienne; DELMON, Bernard Op. Cit.

⁴⁴ GEVERT, Borje; OTTERSTEDT, Jan y MASSOTH, Franklin. Kinetics of the hdo of methyl-substituted phenols. [Base de datos en línea]. 1987. Applied Catalysis, 31, 119-131. (Citado en 17 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166983400806715?via%3Dihub#!>

⁴⁵ LAURENT, Etienne; DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/γ-A1203 and NiMo/γ-A120 catalysts: I. catalytic reactions schemes. [Base de datos en línea]. Febrero 17 de 1994. Applied catalysis A, 109, 77-96. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0926860X94850046?via%3Dihub>

Dentro de las pruebas catalíticas, se hizo una serie de ellas para evaluar la posible influencia de limitaciones difusionales sobre el comportamiento catalítico. Para ello se analizó el efecto de la velocidad de agitación y el diámetro de partícula del catalizador sobre los resultados catalíticos. Estos experimentos se hicieron a 250°C.

Finalmente, la función objetivo del modelo de optimización de los contenidos de níquel y silicio del catalizador fue del tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (Ec. 2)$$

En donde, X_1 y X_2 representan los porcentajes máxicos en la variación de los contenidos de níquel y silicio en el catalizador (variables de entrada), respectivamente, "Y" es el número de moles de guayacol convertidas por el tiempo de reacción y por el contenido total de níquel en el catalizador. Matemáticamente, Y se calculó mediante la ecuación (Ec. 3).

$$Y = \frac{\text{moles guayacol convertidas}}{t_{Rxn} * \text{contenido total de níquel en el catalizador}} \quad (Ec. 3)$$

3. RESULTADOS

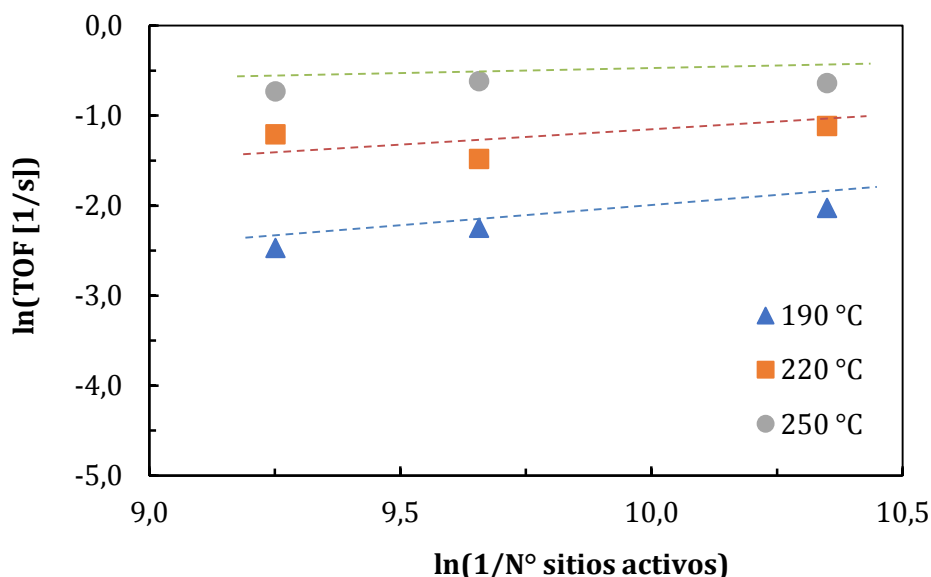
3.1 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LIMITACIONES DE TRANSPORTE DE MASA Y CALOR

Una primera evaluación de la influencia de limitaciones de transporte y calor sobre los resultados catalíticos se hizo mediante la aplicación del criterio de Madon-Boudart sobre los resultados obtenidos por Molina y Suárez para el sistema catalítico aquí estudiado ⁴⁶. En el trabajo citado, se usó un diseño experimental factorial 3^2 con dos replicas para evaluar los efectos de la temperatura y de la concentración de sitios activos del catalizador sobre la velocidad de reacción expresada en términos del número de Turnovers, TOF. La Figura 1 muestra el gráfico sugerido por Madon-Boudart para la determinación de la presencia de efectos de transporte de masa y calor durante una prueba catalítica ⁴⁷. En la figura, se grafica $\ln(\text{TOF})$ en función de $\ln(1/\text{mol Ni en superficie})$. El lector puede ver el Anexo B, para conocer la expresión usada para determinar el TOF.

⁴⁶ MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Op. Cit.

⁴⁷ Ibíd.

Figura 1. Evaluación del criterio de Madon-Boudart para un conjunto de reacciones catalíticas de HDO de guayacol.



Fuente: MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Análisis de la hidrodeshidrogenación de guayacol bajo diferentes condiciones de temperatura y cantidad de sitios activos sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con silicio. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander, 2018

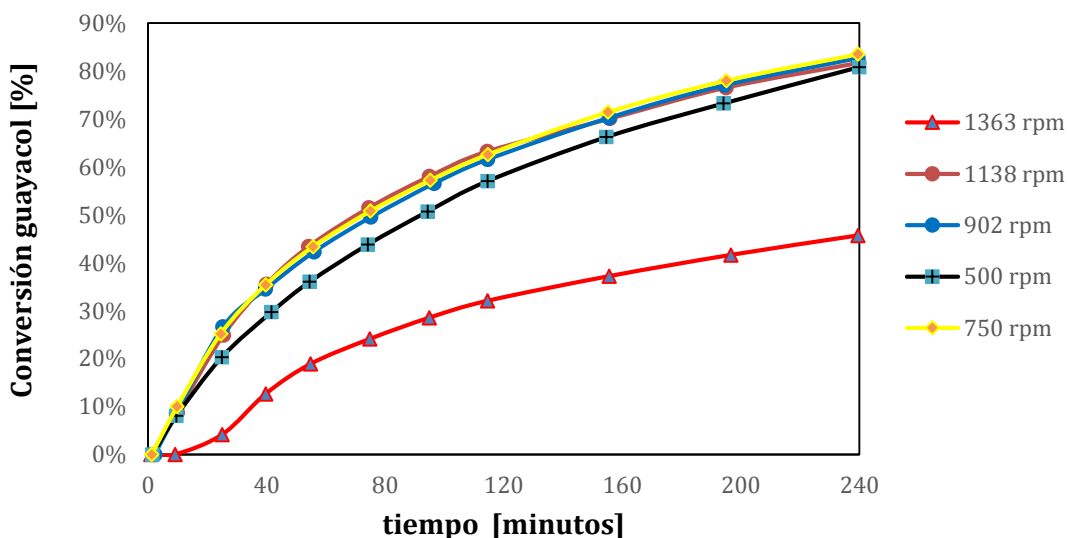
Se puede observar que las pendientes de las curvas obtenidas a tres temperaturas diferentes fueron menores que uno; aprox. 0.12. Además, las tres curvas fueron aproximadamente paralelas entre sí. Estos resultados llevan a concluir que existen limitaciones de transporte de masa interpartícula –i.e. externas-, pero se descarta la presencia de limitaciones de transferencia de calor ⁴⁸.

Para superar las limitaciones de transporte detectadas, se modificó la velocidad de agitación del sistema para disminuir o eliminar cualquier gradiente de concentración que pudiese existir en la mezcla de reacción y la vecindad de las partículas del

⁴⁸ Ibíd.

catalizador. Para ello, se realizó un conjunto de reacciones con menor cantidad de catalizador (0.15 g) bajo las mismas condiciones de temperatura (250°C) y presión de H₂ (6.9 MPa), pero variando la velocidad agitación en: 500, 750, 902, 1138 y 1362 rpm. La figura 2 muestra los resultados de estas pruebas y se aprecia que un aumento en la velocidad de agitación desde 500 rpm aumenta la conversión de guayacol hasta un nivel constante a partir de 750 rpm y hasta 1138 rpm. Un aumento posterior de la velocidad de agitación causó una caída en la conversión de guayacol. En consecuencia, se puede decir que cuando se opera el reactor con velocidades de agitación entre 750 y 1138 rpm, se garantiza la ausencia de limitaciones de transporte de masa interpartícula (Ver anexo C). Más allá del límite superior de velocidad de agitación mostrado, probablemente se generan vórtices al interior del reactor lo que conlleva la formación de capas adyacentes al centro del fluido en régimen laminar propiciando gradientes de concentración entre el seno del fluido y la superficie del catalizador.

Figura 2. Conversión de guayacol en función del tiempo de reacción, bajo el efecto de distintas velocidades de agitación.



Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se decidió fijar la agitación del reactor en 902 rpm garantizando así la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externas. Con base en los resultados de estas pruebas se definieron las condiciones necesarias para la evaluación catalítica en ausencia de limitaciones de transporte. A continuación, se describen los resultados obtenidos.

3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

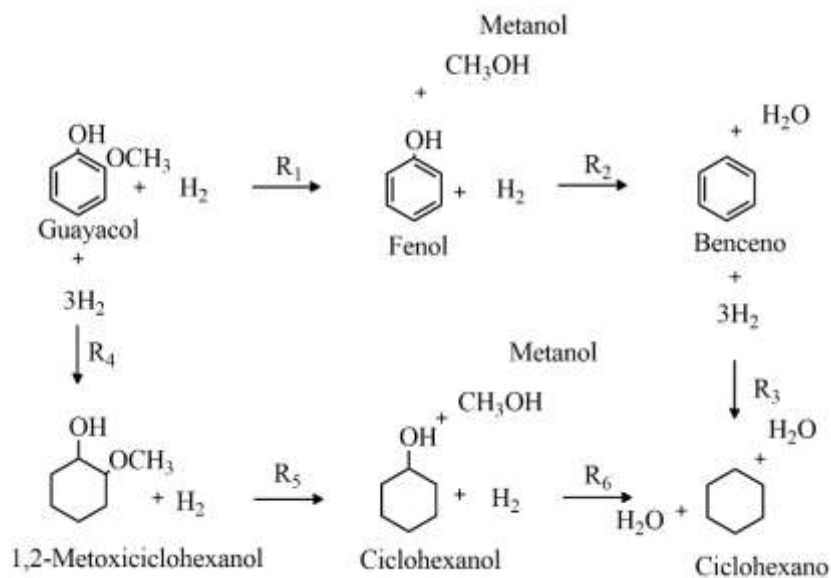
Con base en la literatura y en los productos observados durante los ensayos catalíticos realizados se propuso el siguiente esquema de reacción ^{49 50 51}, figura 3, para la transformación catalítica del guayacol sobre catalizadores del tipo Ni/Al₂O₃-Si:

⁴⁹ BUI, Van Ngoc, et al. Op. Cit.

⁵⁰ MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Op. Cit.

⁵¹ LEE, Cho; et al. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. [Base de datos en línea]. Enero 5 de 2012. Catalysis Communications, 17, 54-58. (Citado en 1 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736711004018>

Figura 3.Esquema de reacción de HDO de guayacol con el catalizador estudiado.

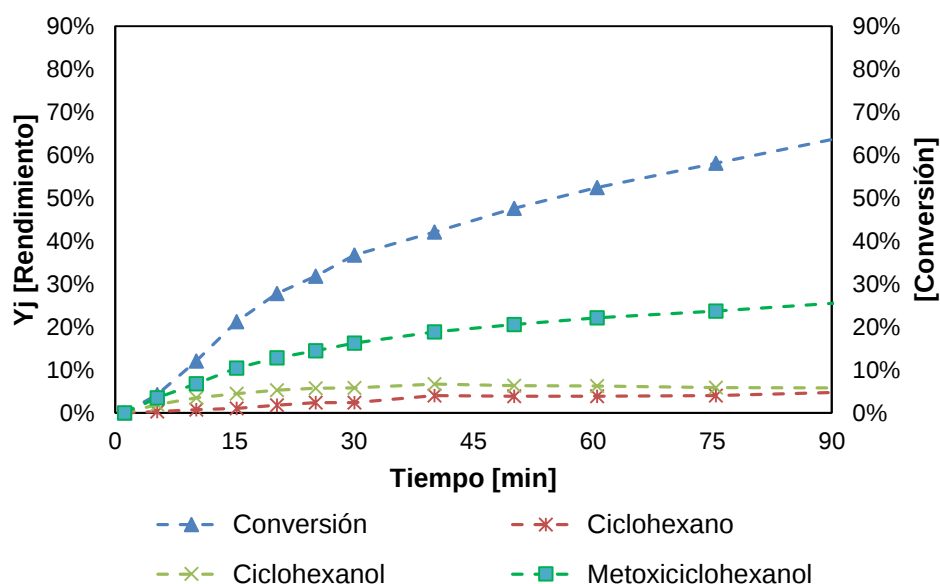


Fuente: MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Análisis de la hidrodeshidrogenación de guayacol bajo diferentes condiciones de temperatura y cantidad de sitios activos sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con silicio. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander, 2018

El esquema propuesto incluye dos rutas de reacción. La primera es una ruta de HDO directa que incluye las reacciones marcadas como R₁, R₂, y R₃ en donde ocurre inicialmente una ruptura del enlace metoxi- del guayacol para formar metanol y fenol. Esta reacción es seguida por una deshidratación del anillo fenólico para formar benceno, que es finalmente hidrogenado para producir ciclohexano. En la segunda ruta; HDO mediada por hidrogenación, ocurre primero la hidrogenación de la molécula de guayacol para obtener 1,2-metoxiciclohexanol, seguido de una desmetoxilación y posterior deshidratación del anillo aromático para producir ciclohexano (reacciones, R₄, R₅, y R₆ respectivamente). Para ambas rutas de reacción se obtiene ciclohexano como producto de interés y se evita la formación

de compuestos metilados y pesados, precursores de coque ⁵². A continuación, la figura 4 presenta los resultados catalíticos usando una muestra de 0.15 g del catalizador $\text{Ni}_{100}\text{Si}_{100}$ empleado como referencia para representar el comportamiento general de los materiales sintetizados. El Anexo D muestra los resultados de conversión y rendimiento para cada uno de los catalizadores sintetizados en este trabajo.

Figura 4. Conversión de guayacol para el catalizador base junto con el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo.



De acuerdo con la figura 4, la ruta de HDO mediada por hidrogenación prevalece sobre los catalizadores sintetizados, lo cual indica que el níquel es un metal activo en esta reacción y es una fase apropiada para su uso en reacciones de HDO, los resultados también indican que el uso de Ni como fase activa evita rutas de reacción en las que se forman intermediarios de reacción pesados (catecol) y que pueden llevar a la desactivación del catalizador por la formación de coque. En referencia al orden de la reacción, en la tabla 1 se encuentran los valores promedio de la

⁵² MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Op. Cit.

constante cinética de pseudo-primer orden (*kgua*) para cada una de las pruebas catalíticas realizadas.

Tabla 1. Actividad catalítica de los catalizadores preparados expresada en términos del promedio de la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden (*kgua*). Reacción a 250 °C y pH2: 6.9 MPa.

Número de catalizador	Catalizador	K_{gua} $cm^3 x min^{-1} x g^{-1}$
1	Ni ₇₅ Si ₇₅	16.112
2	Ni ₁₂₅ Si ₇₅	21.885
3	Ni ₇₅ Si ₁₂₅	12.141
4	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅	21.076
5	Ni ₁₀₀ Si _{64.65}	24.651
6	Ni _{64.65} Si ₁₀₀	7.662
7	Ni _{135.35} Si ₁₀₀	19.559
8	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}	22.505
9	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀	22.681

En esta tabla se observa que la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden (*kgua*), contemplando solamente el primer paso de hidrogenación del anillo bencénico del guayacol, aumentó acorde a la cantidad de níquel impregnado favoreciendo la velocidad de reacción, lo que reafirma lo mencionado anteriormente sobre la selectividad de la fase activa de níquel hacia las reacciones de hidrogenación ^{53 54}.

⁵³ STANISLAUS, Antonymuthu; COOPER, Barry. Aromatic Hydrogenation Catalysis. [Base de datos en línea]. Septiembre 23 de 2006. Catalysis Reviews, 36(1), 75-123. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614949408013921>

⁵⁴ SONG, Wenji. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols. [Base de datos en línea]. Septiembre 17 de 2014 The Royal Society of Chemistry, 17(2), 1204-1218. (Citado en 8 octubre 2019). Disponible en <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c4gc01798f#!divAbstract>

3.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE NÍQUEL Y SILICIO EN LOS CATALIZADORES

La tabla 2 presenta la matriz de datos empleada para la regresión del modelo estadístico usado como función objetivo para la optimización. Dichos resultados se expresan luego como dos matrices X y Y (ver Anexo E), separadas, a partir de las cuales se realizan operaciones matriciales para encontrar los coeficientes del modelo propuesto.

Tabla 2. Modelo con los contenidos metálicos de cada catalizador sintetizado.

Número de catalizador	X1(%Ni)	X2 (%Si)	Y
1	75	75	1.127
2	125	75	1.0289
3	75	125	0.9543
4	125	125	0.9389
5	100	64.65	1.4061
6	64.65	100	1.1938
7	135.35	100	1.0478
8	100	135.35	1.3761
9	100	100	1.3855

Realizando la siguiente operación matricial, se obtienen los coeficientes del modelo:

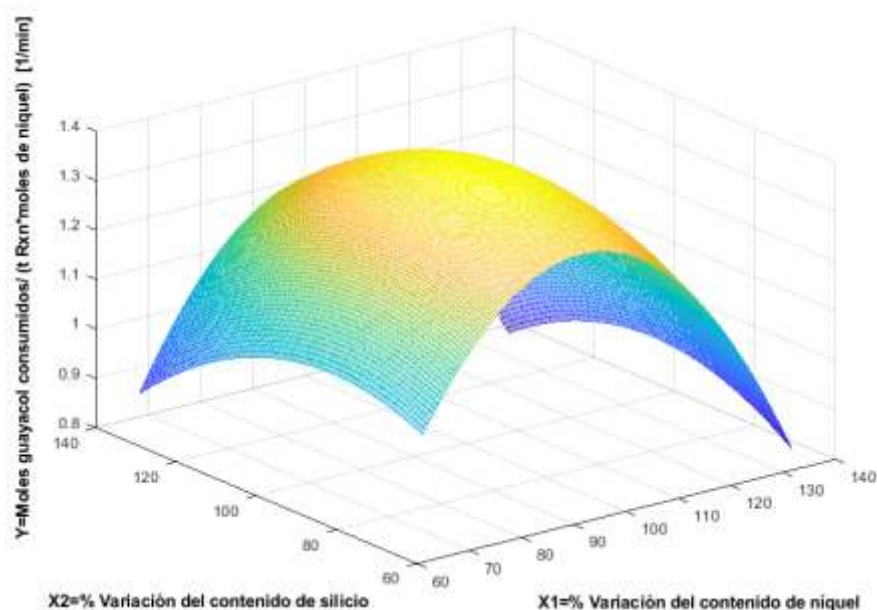
$$b = (X'X)^{-1}X'Y \quad (Ec.4)$$

De este modo, la función objetivo por optimizar es:

$$Y = -1.99645 + 0.05698X_1 + 0.01379X_2 - 0.00031X_1^2 - 0.00009X_2^2 + 0.00003X_1X_2 \quad (Ec.5)$$

En este modelo, se evidencia que los factores asociados con las variables principales del proceso; contenidos de níquel y silicio, tienen los efectos más fuertes sobre el comportamiento catalítico, mientras que los factores cuadráticos pesan menos sobre el resultado. Con base en el modelo desarrollado, se calculó la superficie de respuesta de la figura 5 que muestra la presencia de un máximo en el desempeño catalítico hacia valores centrales de los contenidos de níquel y silicio.

Figura 5. Modelo de superficie de respuesta para la optimización de los contenidos metálicos en los catalizadores sintetizados.



Para evaluar si el modelo planteado ajusta de manera adecuada los resultados experimentales, se calcularon las desviaciones relativas, error residual, de sus predicciones al respecto de los resultados catalíticos. La tabla 3 expone los resultados de este análisis y sugiere un buen ajuste de los resultados por el modelo desarrollado. Para evaluar si el modelo cumple, además, con los supuestos estadísticos de normalidad y varianza constante, se prepararon gráficos de sus residuales en función de las predicciones que éste hace (ver Anexo F). Los

resultados de este análisis fueron satisfactorios y mostraron que estos dos supuestos se cumplen.

Tabla 3. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo de superficie de respuesta.

Catalizador	Y Observado	Y Predicho	Error Residual
1	1.127	1.2301	-0.1031
2	1.0289	1.0916	-0.0627
3	0.9543	1.1321	-0.1778
4	0.9389	1.0686	-0.1297
5	1.4061	1.3109	0.0952
6	1.1938	1.0646	0.1292
7	1.0478	0.9218	0.126
8	1.3761	1.2253	0.1508
9	1.3855	1.3806	0.0049

Por último, para establecer el contenido óptimo de los metales se procedió a encontrar los puntos críticos de la función mediante derivación de la función objetivo, con lo que resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

$$0.05698 - 0.00062X_1 + 0.00003X_2 = 0 \quad (Ec. 6)$$

$$0.01379 - 0.00018X_2 + 0.00003X_1 = 0 \quad (Ec. 7)$$

Cuya solución es:

$$X_1 = 96.3875$$

$$X_2 = 92.6757$$

El cálculo de las segundas derivadas parciales del modelo y del valor D ⁵⁵, las ecuaciones *Ec. 6*, *Ec. 7* y *Ec. 8*, sirvieron para saber si estos puntos correspondían a un máximo:

$$f_{x_1x_1}(X_1, X_2) = -0.00062$$

$$f_{x_2x_2}(X_1, X_2) = -0.00018$$

$$f_{x_1x_2}(X_1, X_2) = 0.00003$$

$$D = f_{x_1x_1}(p_0) f_{x_2x_2}(p_0) - [f_{x_1x_2}(p_0)]^2 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$D = (-0.00062) * (-0.00018) - [0.00003]^2 \quad (\text{Ec. 9})$$

$$D = 1.107 \times 10^{-7}$$

De acuerdo con estos resultados, al ser los valores de $D > 0$ y de $f_{x_1x_1} < 0$, el punto (96.39, 92.68) es un máximo de la función objetivo; lo cual es razonable con la curvatura de la misma, que se ilustra en la Figura 5. Por lo tanto, este punto representa el óptimo donde la actividad del catalizador es máxima.

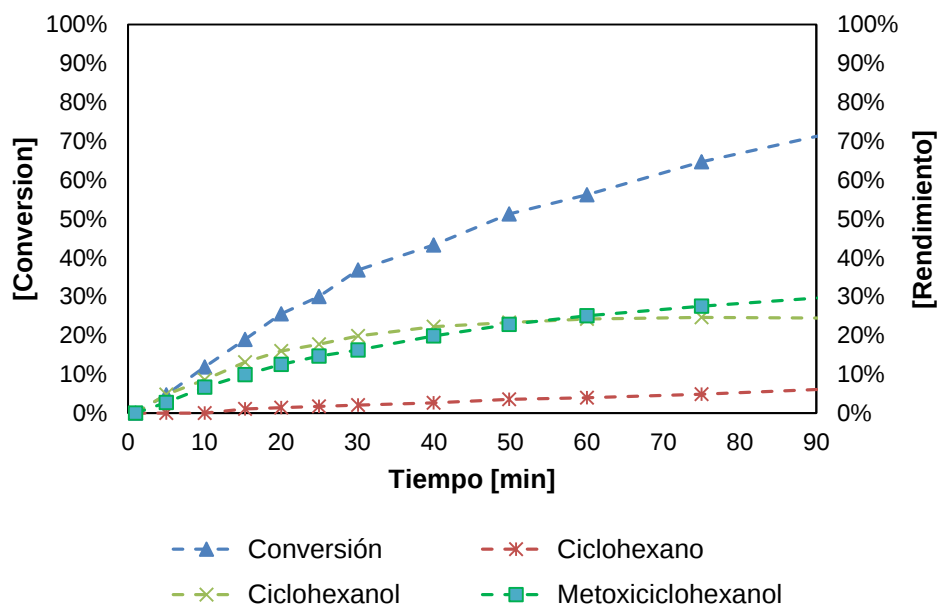
Con base en los resultados de la optimización, se sintetizó un catalizador con los contenidos de níquel y silicio mencionados anteriormente y se evaluó en la HDO de guayacol, figura 6, logrando validar el comportamiento óptimo de esta nueva formulación del catalizador, ya que hubo un aumento de ca. 13% en la conversión de guayacol para contenidos menores de níquel y silicio en el catalizador en comparación con la formulación original desarrollada por Redondo y colaboradores^{56 57}.

⁵⁵ LOZANO, Oscar; ACEVEDO, Celso. Cálculo multivariable: Introducción teórica ejercicios y problemas resueltos. Bucaramanga: Universidad Pontificia Bolivariana, 2009

⁵⁶ REDONDO, Raúl. Op. Cit.

⁵⁷ MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola Op. Cit.

Figura 6. Conversión de guayacol para el catalizador óptimo junto con el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo.



En dicha figura se puede observar que la máxima conversión alcanzada es del 71.39%, a pesar de los múltiples factores que podrían afectar el proceso, tales como la posible pérdida del contenido metálico del catalizador en el lavado realizado al mismo durante la síntesis, la cantidad de catalizador que se emplea en la reacción, puesto que varía en el proceso de activación *ex situ* que se lleva a cabo previamente. Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo evidencian una mejora del proceso base, pues se logra evitar la liberación de NO_x y posibilita su implementación a escala industrial. Por otra parte, el hecho de que los catalizadores con más níquel no hayan sido los mejores, y que la cantidad de níquel óptima haya estado por debajo de la que contenía el catalizador de referencia⁵⁸, implica que el número de sitios no es directamente proporcional a la concentración de níquel en la síntesis, esto podría deberse a la formación de estructuras metálicas de mayor tamaño, lo que puede generar un menor número de sitios expuestos en superficie.

⁵⁸ *Ibíd.*

4. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio sistemático de la influencia de los contenidos de níquel y silicio sobre el comportamiento catalítico de un material Ni/Al-Si desarrollado previamente en el CICAT-UIS en aras de optimizar la formulación del catalizador. Durante el estudio, se pudieron establecer condiciones de reacción adecuadas para analizar los resultados catalíticos sin la interferencia de limitaciones de transporte de masa y calor. Esto último no había podido hacerse en estudios anteriores. Una vez superadas estas limitaciones, se pudo optimizar la formulación del catalizador en cuanto a su desempeño en la reacción modelo de hidrogenación de guayacol. Sobre esta última, se estableció que la ruta de reacción sobre los catalizadores estudiados consiste principalmente en una vía de hidrogenación lo cual suprime el desarrollo de rutas de reacción en las que se forman intermediarios de reacción pesados que son nocivos para el catalizador, puesto que promueven su desactivación por acumulación de residuos carbonosos sobre sus sitios activos. Finalmente, la optimización de la formulación catalítica mediante una estrategia de diseño experimental estadístico fue exitosa en producir un material que, a pesar de contener una menor carga de silicio y níquel en comparación con el catalizador original, fue más activo en la reacción modelo estudiada.

5. RECOMENDACIONES

Dados los resultados de esta investigación, se recomienda evaluar el escalamiento de la síntesis del catalizador obtenido en aras de una probable implementación del proceso a escala piloto.

BIBLIOGRAFÍA

BAIRD, Rodger; EATON, Andrew y RICE, Eugene. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington D. C.: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 2017 ISBN 9780875532875

BOUDART, Michel. Heterogeneous catalysis by metals. [Base de datos en línea]. Mayo de 1985. Journal of Molecular Catalysis, 30(1-2), 27-38. (Citado en 10 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304510285800146>

BOUDART, Michel. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. [Base de datos en línea]. 1985. Chemical Reviews, 95(3), 661-666. (Citado en 8 julio 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a009>

BRIDGWATER, Anthony. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. [Base de datos en línea]. Marzo 3 de 2011. Biomass and Bioenergy, 38, 68-94. (Citado en 30 julio 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411000638?via%3Dihub>

BUI, Van Ngoc, et al. Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed. [Base de datos en línea]. Mayo 15 de 2009. Catalysis Today, 143, 172–178. (Citado en 19 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586108005750>

BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. [Base de datos en línea]. Enero 14 de 2011. Applied Catalysis B: Environmental, 101, 246–255. (Citado en 3 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337310004856>

BUI, Van Ngoc, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. [Base de datos en línea]. Enero 14 de 2011. Applied Catalysis B: Environmental, 101, 239-245. (Citado en 3 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337310004728>

BYKOVA, Alekseeva, et al. Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. [Base de datos en línea]. Febrero 22 de 2012. Applied Catalysis B: Environmental, 113-114, 296-307. (Citado en 19 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337311005601#!>

CZERNIK, Stefan; BRIDGWATER, Anthony. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. [Base de datos en línea]. Febrero 27 de 2004. Energy & Fuels, 18, 590-598. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef034067u>

DANE. Boletín Técnico De Exportaciones. [En línea]. (Citado en 11 mayo 2019). Disponible en https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/boletines/exportaciones/bol_exp_jun_19.pdf

DIARIO LA ECONOMÍA. Economía Colombiana sigue dependiendo de la explotación de crudo. [En línea]. (Citado en 11 mayo 2019). Disponible en

<http://diariolaeconomia.com/mineria-y-petroleo/item/3009-economia-colombiana-sigue-dependiendo-de-la-explotacion-de-crudo.html>

DIARIO LA REPÚBLICA. Reservas de gas en Colombia alcanzan para 9,8 años, mientras las de petróleo para 6,2 años. [En línea]. (Citado en 2 junio 2019). Disponible en <https://www.larepublica.co/economia/las-reservas-de-gas-en-colombia-solo-alcanzan-para-98-anos-2861577>

FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA Preguntas Frecuentes de los Biocombustibles. [En línea]. (Citado en 11 mayo 2019). Disponible en <https://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-923.htm>

FURIMSKY, Edward. Catalytic hydrodeoxygenation. [Base de datos en línea]. Junio 12 de 2000. Applied Catalysis A: General, 199, 147–190. (Citado en 17 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X99005554?via%3Dihub>

GEVERT, Borje; OTTERSTEDT, Jan y MASSOTH, Franklin. Kinetics of the hdo of methyl-substituted phenols. [Base de datos en línea]. 1987. Applied Catalysis, 31, 119-131. (Citado en 17 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166983400806715?via%3Dihub#!>

GHAMPSON, Isaac, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties. [Base de datos en línea]. Octubre 10 de 2012. Applied Catalysis A: General, 439–440, 111–124. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X12004115?via%3Dihub#!>

GONZÁLEZ, Miguel; RESASCO, Daniel. Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt-Sn Catalysts. [Base de datos en línea]. Julio 26 de 2011. Energy Fuels, 25, 4155-4162. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef200728r>

GUTIERREZ, Andrea, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. [Base de datos en línea]. Octubre 15 de 2009. Catalysis Today, 147, 239–246. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586108005397#!>

LAURENT, Etienne; DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. [Base de datos en línea]. Febrero 17 de 1994. Applied Catalysis A: General, 109, 97-115. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0926860X94850054?via%3Dihub>

LAURENT, Etienne; DELMON, Bernard. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. catalytic reactions schemes. [Base de datos en línea]. Febrero 17 de 1994. Applied catalysis A, 109, 77-96. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0926860X94850046?via%3Dihub>

LEE, Cho; et al. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. [Base de datos en línea]. Enero 5 de 2012. Catalysis Communications, 17, 54-58. (Citado en 1 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736711004018>

LOZANO, Oscar; ACEVEDO, Celso. Cálculo multivariable: Introducción teórica ejercicios y problemas resueltos. Bucaramanga: Universidad Pontificia Bolivariana, 2009.

LU, Jianmin; HEYDEN, Andreas. Theoretical investigation of the reaction mechanism of the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Ru(0001) model surface. [Base de datos en línea]. Enero de 2015. Journal of Catalysis, 321, 39-50. (Citado en 1 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951714003078?via%3Dihub>

MA, Hongwei, et al. Production of oxygen-containing fuel from lignin bio-oil: Guaiacol as the model compound. [Base de datos en línea]. Febrero de 2016. Energy procedia, 158, 370-375. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610219301274?via%3Dihub>

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles y STEELE, Philip. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. [Base de datos en línea]. Marzo 10 de 2006. Energy & Fuels, 20, 848-889. (Citado en 17 septiembre 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0502397>

MOLINA, Diego; SUÁREZ, Paola. Análisis de la hidrodeshidrogenación de guayacol bajo diferentes condiciones de temperatura y cantidad de sitios activos sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con silicio. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander, 2018.

MORA, Iván Dario, et al. Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. [Base de datos en

línea]. Noviembre 15 de 2013. Applied Catalysis A: General, 474, 59-68. (Citado en 19 agosto 2019). Disponible en <https://bit.ly/2MpRutq>

MORA, Iván Darío. Desarrollo de catalizadores para valoración energética de bioaceites. Tesis de maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2014.

MORTENSENA, Peter, et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. [Base de datos en línea]. Noviembre 4 de 2016. Applied Catalysis A, 407, 1-19. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11005138?via%3Dihub#!>

MYERS, Raymond; MONTGOMERY, Douglas y ANDERSON-COOK, Christine. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-17446-3

OLCESE, Roberto, et al. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst. [Base de datos en línea]. Abril 5 de 2012. Applied Catalysis B: Environmental, 115-116, 63-73. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337311005662#!>

PROCOLOMBIA. Inversión en el sector de Biocombustibles en Colombia. [En línea]. (Citado en 2 junio 2019). Disponible en <https://www.inviertaencolombia.com.co/images/Adjuntos/SECTOR-BIOCOMBUSTIBLES2016.pdf>

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

ROMERO, Yilda; RICHARD, Frederic; BRUNET, Sylvette. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. [Base de datos en línea]. Agosto 1 de 2010. Applied Catalysis B: Environmental, 98, 213-223. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337310002407#!>

SAIDI, Majid, et al. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. [Base de datos en línea]. 2014. Energy & Environmental Science, 103-129. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ee/c3ee43081b#!divAbstract>

SONG, Wenji. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols. [Base de datos en línea]. Septiembre 17 de 2014 The Royal Society of Chemistry, 17(2), 1204-1218. (Citado en 8 octubre 2019). Disponible en <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c4gc01798f#!divAbstract>

STANISLAUS, Antonymuthu; COOPER, Barry. Aromatic Hydrogenation Catalysis. [Base de datos en línea]. Septiembre 23 de 2006. Catalysis Reviews, 36(1), 75-123. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614949408013921>

SUN, Junming, et al. Carbon-supported bimetallic Pd–Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol. [Base de datos en línea]. Octubre de 2013. Journal of Catalysis, 306 , 47-57. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951713001930?via%3DiHub>

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DE COLOMBIA (SIC). Materiales catalíticos sólidos y su método de obtención. Inventor: UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. Fecha de solicitud: 17, mayo, 2019. Colombia, patente de investigación. NC2019/0005106. 26, mayo, 2019.

URIEN, Andrea. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Julio 26 de 2013. Tesis de maestría en Ingeniería Química. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <http://hdl.handle.net/10261/80225>

WESTERMAN, David, et al. Chemical Analysis of Vanadium Pentoxide Catalysts. [Base de datos en línea]. Enero 6 de 1980. Analytica Chimica Acta, 117, 285-291. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003267080870280#!>

ZHAO, Chen, et al. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. [Base de datos en línea]. Enero 6 de 1980. Angewandte Chemie, 121, 4047-4050. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200900404>

ZHAO, Haiyan, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. [Base de datos en línea]. Enero 4 de 2011. Applied Catalysis A: General, 391, 305-310. (Citado en 4 septiembre 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X1000534X#!>

ANEXOS

Anexo A. Síntesis de catalizadores

Tabla A1. Nomenclatura de los puntos del diseño experimental usada para identificar el contenido de metal en cada muestra sintetizada, en donde X_1 representa la variación del contenido de níquel y X_2 la variación del contenido de silicio, para un total de 18 catalizadores.

NÚMERO DE CATALIZADOR	X1 (%Ni)	X2 (%Si)	NOMENCLATURA
1.1	75	75	Ni ₇₅ Si ₇₅
1.2	75	75	Ni ₇₅ Si ₇₅
2.1	125	75	Ni ₁₂₅ Si ₇₅
2.2	125	75	Ni ₁₂₅ Si ₇₅
3.1	75	125	Ni ₇₅ Si ₁₂₅
3.2	75	125	Ni ₇₅ Si ₁₂₅
4.1	125	125	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅
4.2	125	125	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅
5.1	100	64.54	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}
5.2	100	64.54	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}
6.1	64.65	100	Ni _{64.65} Si ₁₀₀
6.2	64.65	100	Ni _{64.65} Si ₁₀₀
7.1	135.35	100	Ni _{135.35} Si ₁₀₀
7.2	135.35	100	Ni _{135.35} Si ₁₀₀
8.1	100	135.35	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}
8.2	100	135.35	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}
9.1	100	100	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀
9.2	100	100	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀

Tabla A2. Masa de reactivos usados para impregnar silicio en la superficie de la γ - Al_2O_3 triturada, mediante el método de impregnación húmeda insipiente.

NÚMERO DE CATALIZADOR	CATALIZADOR	TEOS (g)	ETANOL (g)	ALUMINA (g)
1.1	$\text{Ni}_{75}\text{Si}_{75}$	1.2071	5.6775	2.4
1.2	$\text{Ni}_{75}\text{Si}_{75}$	1.2071	5.6775	2.4
2.1	$\text{Ni}_{125}\text{Si}_{75}$	1.2071	5.6775	2.4
2.2	$\text{Ni}_{125}\text{Si}_{75}$	1.2071	5.6775	2.4
3.1	$\text{Ni}_{75}\text{Si}_{125}$	2.0214	9.5074	2.4
3.2	$\text{Ni}_{75}\text{Si}_{125}$	2.0214	9.5074	2.4
4.1	$\text{Ni}_{125}\text{Si}_{125}$	2.0214	9.5074	2.4
4.2	$\text{Ni}_{125}\text{Si}_{125}$	2.0214	9.5074	2.4
5.1	$\text{Ni}_{100}\text{Si}_{64.54}$	1.0428	4.9046	2.4
5.2	$\text{Ni}_{100}\text{Si}_{64.54}$	1.0428	4.9046	2.4
6.1	$\text{Ni}_{64.65}\text{Si}_{100}$	1.6142	7.5922	2.4
6.2	$\text{Ni}_{64.65}\text{Si}_{100}$	1.6142	7.5922	2.4
7.1	$\text{Ni}_{135.35}\text{Si}_{100}$	1.6142	7.5922	2.4
7.2	$\text{Ni}_{135.35}\text{Si}_{100}$	1.6142	7.5922	2.4
8.1	$\text{Ni}_{100}\text{Si}_{135.35}$	2.1857	10.2802	2.4
8.2	$\text{Ni}_{100}\text{Si}_{135.35}$	2.1857	10.2802	2.4
9.1	$\text{Ni}_{100}\text{Si}_{100}$	1.6142	7.5922	2.4
9.2	$\text{Ni}_{100}\text{Si}_{100}$	1.6142	7.5922	2.4

Tabla A3. Masa de reactivos usados para impregnar níquel en la superficie del soporte mediante el método de adsorción electrostática fuerte (SEA, Strong Electrostatic Adsorption).

NÚMERO DE CATALIZADOR	CATALIZADOR	NITRATO DE NIQUEL (g)	AGUA TIPO 1 (g)	SOLUCION AMONICAL (ml)	SOPORTE (g)
1.1	Ni ₇₅ Si ₇₅	2.5602	11.0287	24.3852	2.3803
1.2	Ni ₇₅ Si ₇₅	3.2152	13.8504	24.3852	2.9893
2.1	Ni ₁₂₅ Si ₇₅	3.7256	9.6554	40.5322	2.0839
2.2	Ni ₁₂₅ Si ₇₅	4.1711	10.8100	40.5322	2.3331
3.1	Ni ₇₅ Si ₁₂₅	2.4223	10.4347	24.3852	2.2521
3.2	Ni ₇₅ Si ₁₂₅	2.5693	11.0681	24.3852	2.3888
4.1	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅	4.3271	11.2145	40.5321	2.4204
4.2	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅	4.3667	11.3169	40.5321	2.4425
5.1	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}	3.3174	10.7312	32.5136	2.3161
5.2	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}	3.3732	10.9119	32.5136	2.3551
6.1	Ni _{64.65} Si ₁₀₀	2.2884	11.4582	20.9800	2.4730
6.2	Ni _{64.65} Si ₁₀₀	2.2556	11.2937	20.9800	2.3475
7.1	Ni _{135.35} Si ₁₀₀	4.6616	11.1450	43.9373	2.4054
7.2	Ni _{135.35} Si ₁₀₀	4.5911	10.9763	43.9373	2.3690
8.1	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}	3.3457	10.8230	32.5136	2.3359
8.2	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}	3.2631	10.5556	32.5136	2.2782
9.1	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀	3.4834	11.2680	32.5136	2.4320
9.2	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀	3.2824	10.6182	32.5136	2.2917

Tabla A4. Peso total en gramos de cada catalizador sintetizado.

NÚMERO DE CATALIZADOR	CATALIZADOR	MASA FINAL DE CATALIZADOR [g]
1.1	Ni ₇₅ Si ₇₅	3.0622
1.2	Ni ₇₅ Si ₇₅	3.2499
2.1	Ni ₁₂₅ Si ₇₅	3.0627
2.2	Ni ₁₂₅ Si ₇₅	3.1979
3.1	Ni ₇₅ Si ₁₂₅	3.2982
3.2	Ni ₇₅ Si ₁₂₅	3.7777
4.1	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅	3.3778
4.2	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅	3.3943
5.1	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}	3.3975
5.2	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}	3.3415
6.1	Ni _{64.65} Si ₁₀₀	3.1030
6.2	Ni _{64.65} Si ₁₀₀	3.2033
7.1	Ni _{135.35} Si ₁₀₀	3.6508
7.2	Ni _{135.35} Si ₁₀₀	3.3289
8.1	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}	3.2677
8.2	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}	3.2159
9.1	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀	3.6099
9.2	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀	3.5539

Tabla A5. Contiene el pH final del agua tipo 1, usada para lavar la superficie del catalizador Ni-Al₂O₃-Si, antes de ser calcinado por segunda vez durante la etapa de impregnación del metal, con el objetivo de evitar la liberación de NO_x.

NÚMERO DE CATALIZADOR	CATALIZADOR	pH Basico	NÚMERO DE CATALIZADOR	CATALIZADOR	pH Basico
1.1	Ni ₇₅ Si ₇₅	5.51	5.2	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}	5.87
1.2	Ni ₇₅ Si ₇₅	6.54	6.1	Ni _{64.65} Si ₁₀₀	5.93
2.1	Ni ₁₂₅ Si ₇₅	5.94	6.2	Ni _{64.65} Si ₁₀₀	6.90
2.2	Ni ₁₂₅ Si ₇₅	6.45	7.1	Ni _{135.35} Si ₁₀₀	6.68
3.1	Ni ₇₅ Si ₁₂₅	6.21	7.2	Ni _{135.35} Si ₁₀₀	6.98
3.2	Ni ₇₅ Si ₁₂₅	6.60	8.1	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}	6.03
4.1	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅	5.32	8.2	Ni ₁₀₀ Si _{135.35}	6.21
4.2	Ni ₁₂₅ Si ₁₂₅	6.07	9.1	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀	5.17
5.1	Ni ₁₀₀ Si _{64.54}	6.10	9.2	Ni ₁₀₀ Si ₁₀₀	5.74

Anexo B. Cálculo del Turn Over Frequency (TOF)

Se definió el TOF como el número de moléculas de un producto específico por sitio catalítico y por unidad de tiempo y se calculó como se muestra en la ecuación a continuación. Además, se debe mencionar que para hallar el TurnOver se consideró que un sitio activo era igual a un átomo de Ni expuesto.

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

Para calcular valores de TOF a cero conversiones, se graficaron los valores 1/TurnOver en función del tiempo de reacción y se extrapoló a tiempo cero^{59 60}.

⁵⁹ BOUDART, Michel. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. [Base de datos en línea]. 1985. Chemical Reviews, 95(3), 661-666. (Citado en 8 julio 2019). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a009>

⁶⁰ BOUDART, Michel. Heterogeneous catalysis by metals. [Base de datos en línea]. Mayo de 1985. Journal of Molecular Catalysis, 30(1-2), 27-38. (Citado en 10 agosto 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304510285800146>

Anexo C. Cálculo del TOF para evaluar la posible influencia de limitaciones difusionales sobre el comportamiento catalítico del catalizador sintetizado

Estimación del TOF para descartar la presencia de limitaciones de transferencia de masa externas, variando la velocidad de agitación.

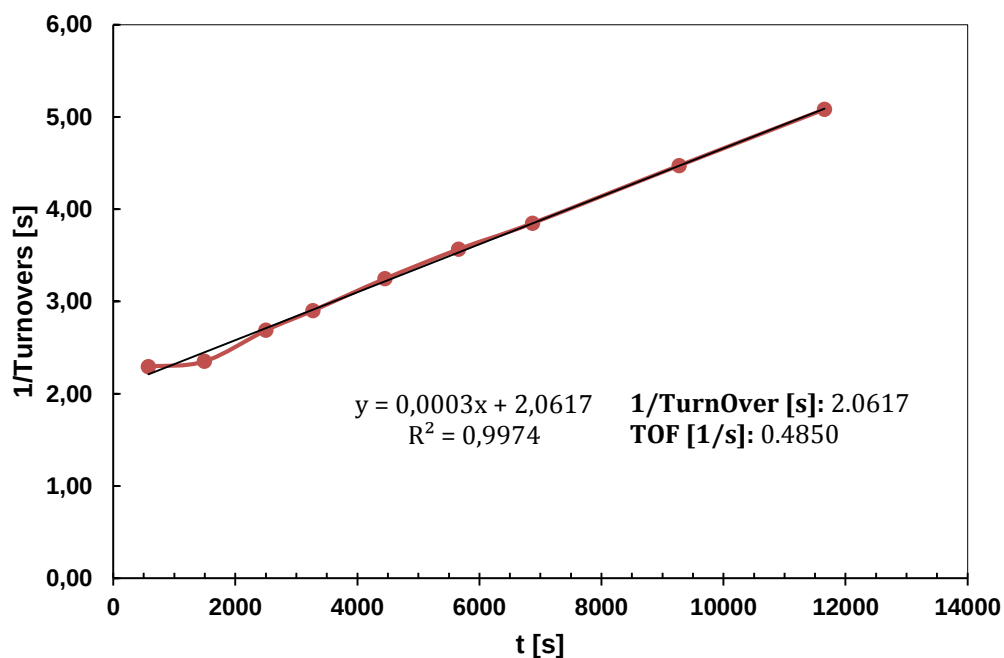


Figura C1. 1/TurnOver (s) en función del tiempo de reacción (s) para una velocidad de agitación de 500 rpm.

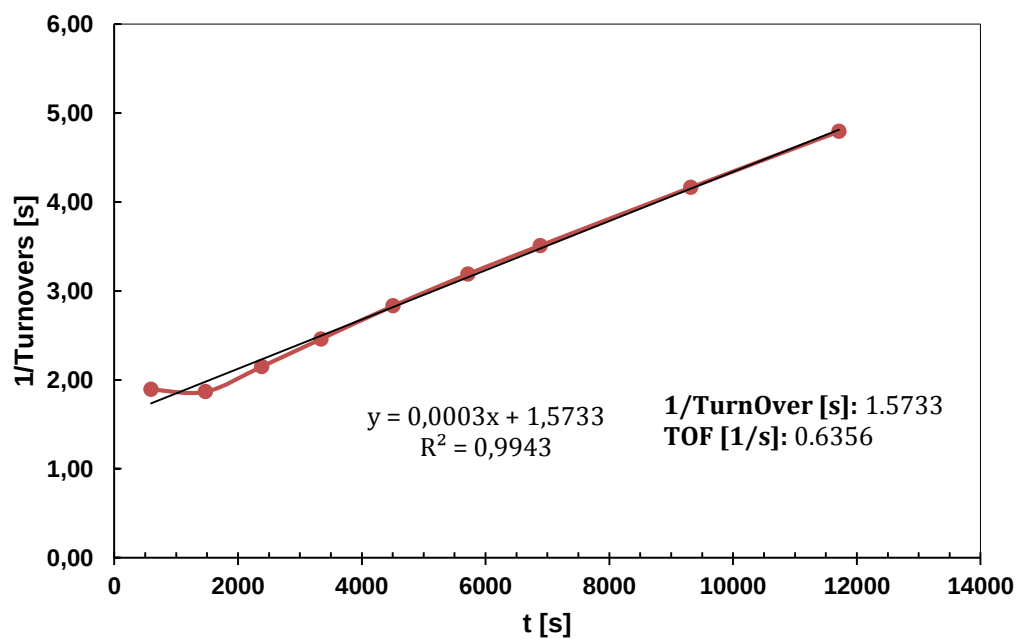


Figura C2. $1/\text{TurnOver}$ (s) en función del tiempo de reacción (s) para una velocidad de agitación de 750 rpm.

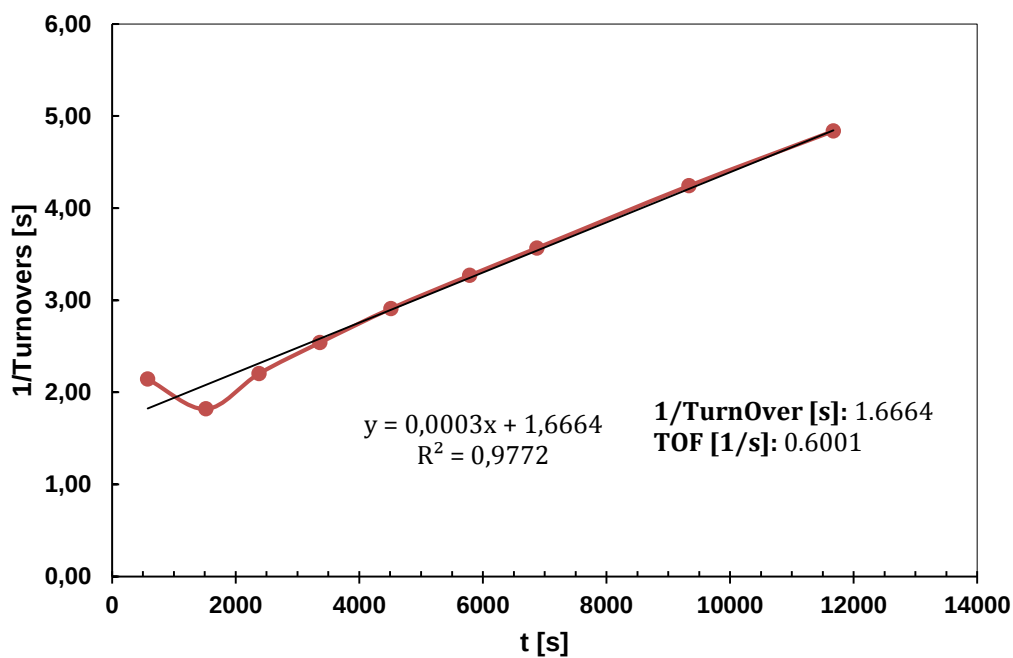


Figura C3. $1/\text{TurnOver}$ (s) en función del tiempo de reacción (s) para una velocidad de agitación de 902 rpm.

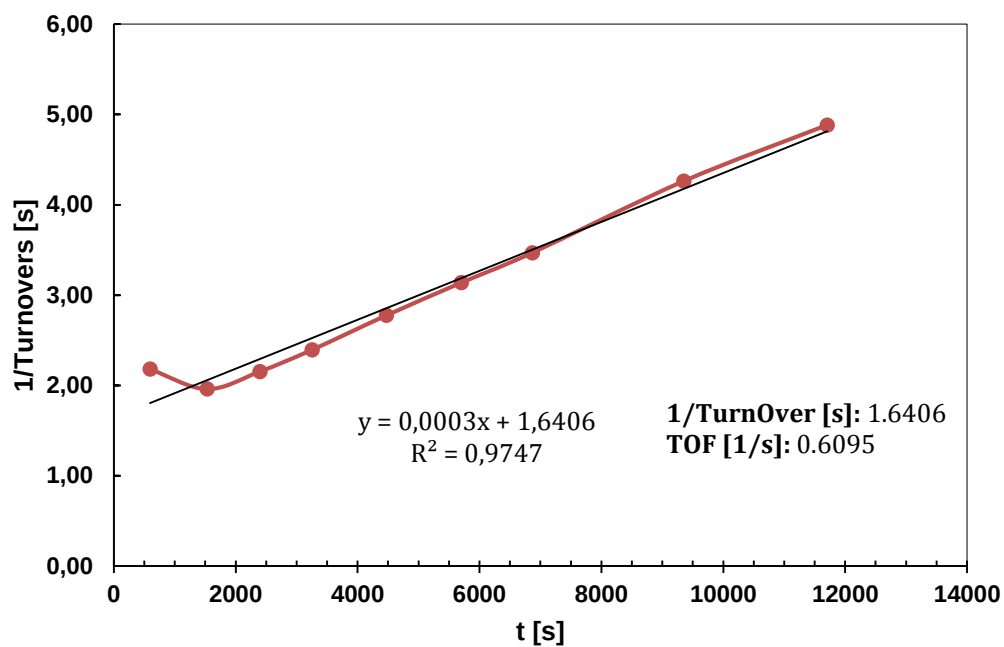


Figura C4. 1/TurnOver (s) en función del tiempo de reacción (s) para una velocidad de agitación de 1138 rpm.

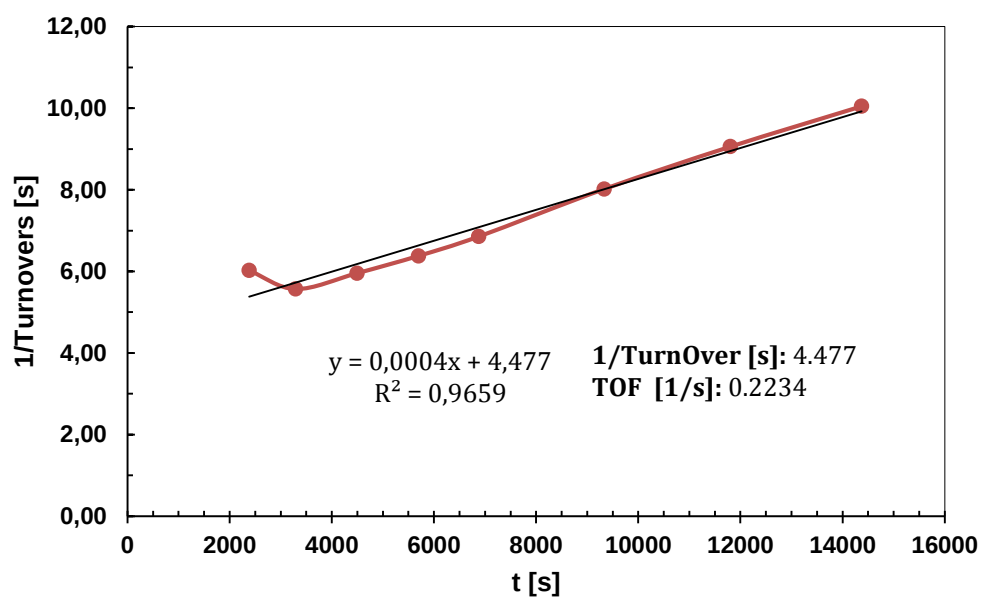


Figura C5. 1/TurnOver (s) en función del tiempo de reacción (s) para una velocidad de agitación de 1363 rpm.

A partir de los valores del TOF calculados anteriormente, se presenta la relación que existe entre el TOF y la velocidad de agitación, en la figura C6.

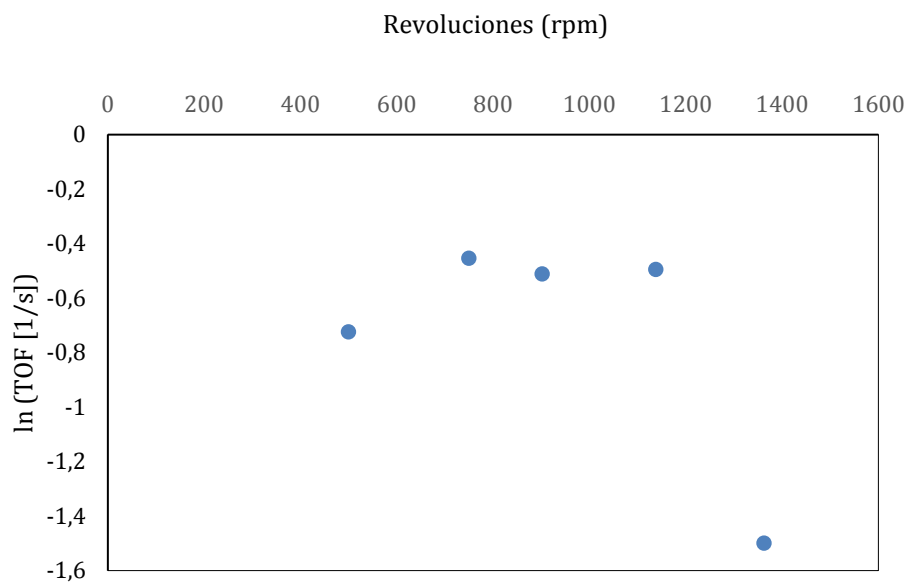


Figura C6. Variación de la velocidad de reacción respecto a la velocidad de agitación.

Al observar esta figura se puede pensar que el rango de operación adecuado para trabajar está entre 1138 rpm y 750 rpm, ya que a 500 rpm se nota una leve caída en su valor y a 1363 rpm la velocidad disminuye notablemente. Por tal razón, se procedió a trabajar con una velocidad de 902 rpm que garantiza la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externas.

Anexo D. Conversión y rendimiento para cada catalizador sintetizado y evaluado en reacción.

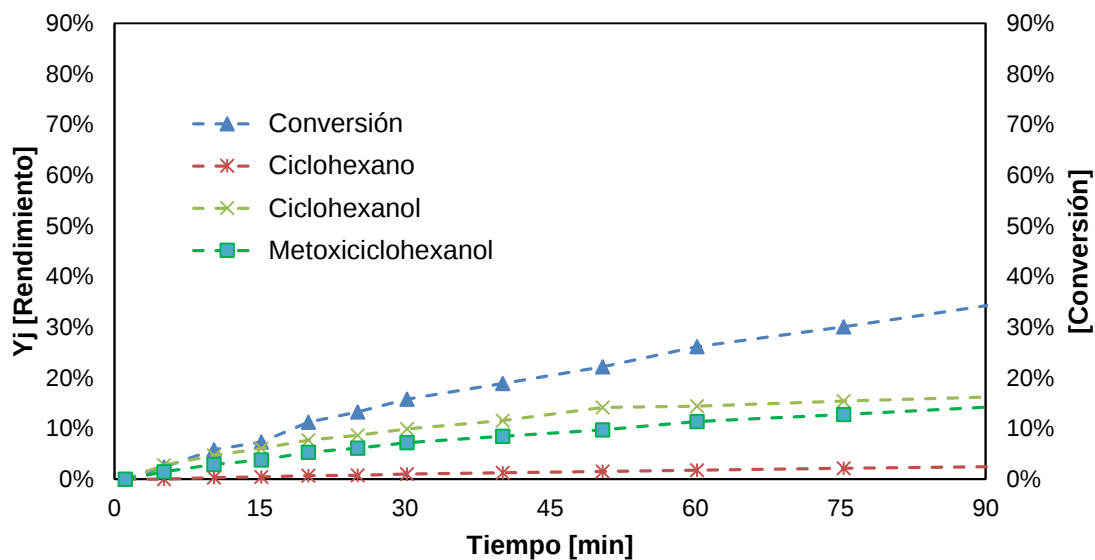


Figura D1. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 1.1.

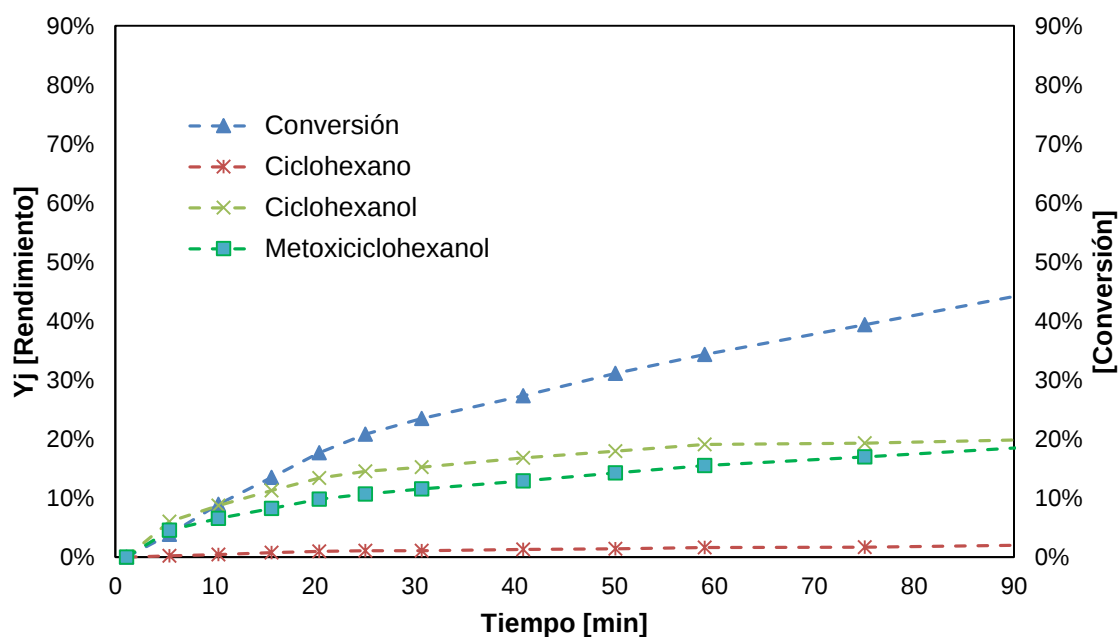


Figura D2. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 1.2.

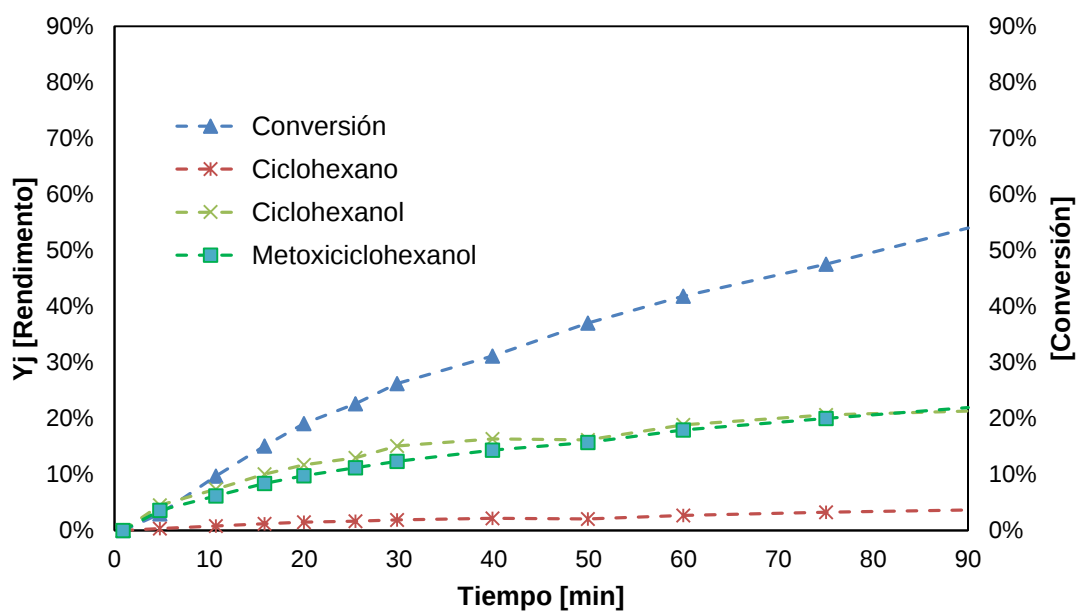


Figura D3. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 2.1.

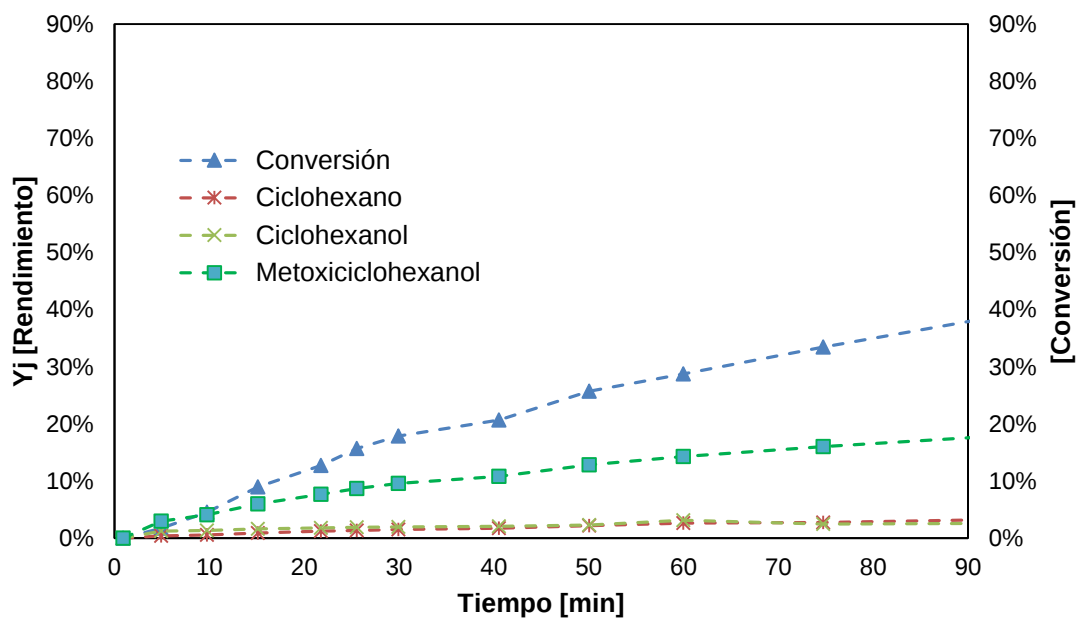


Figura D4. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 1.2.

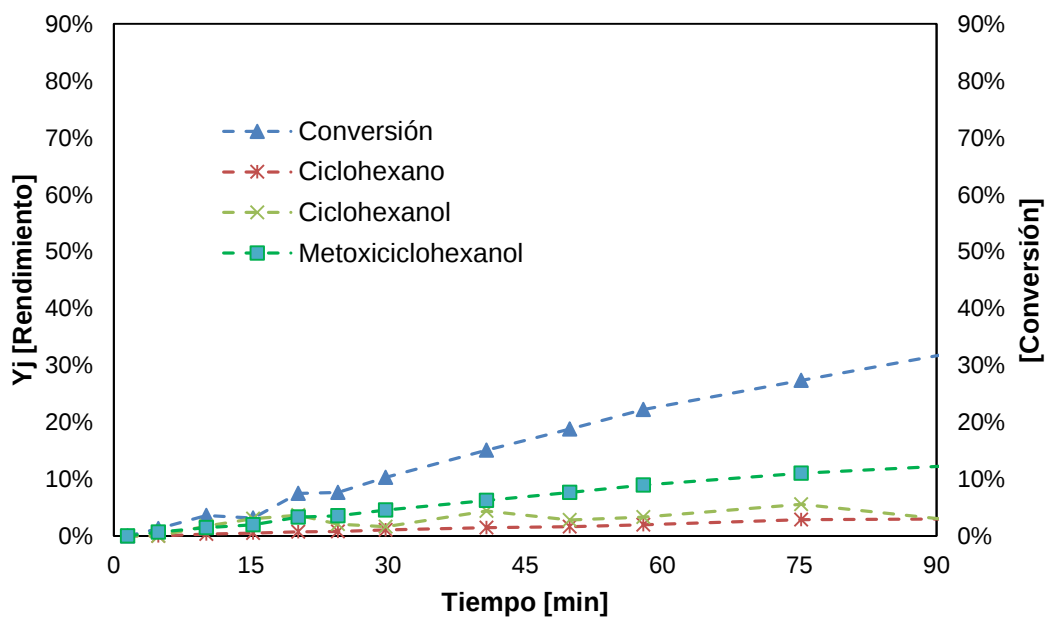


Figura D5. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 3.1.

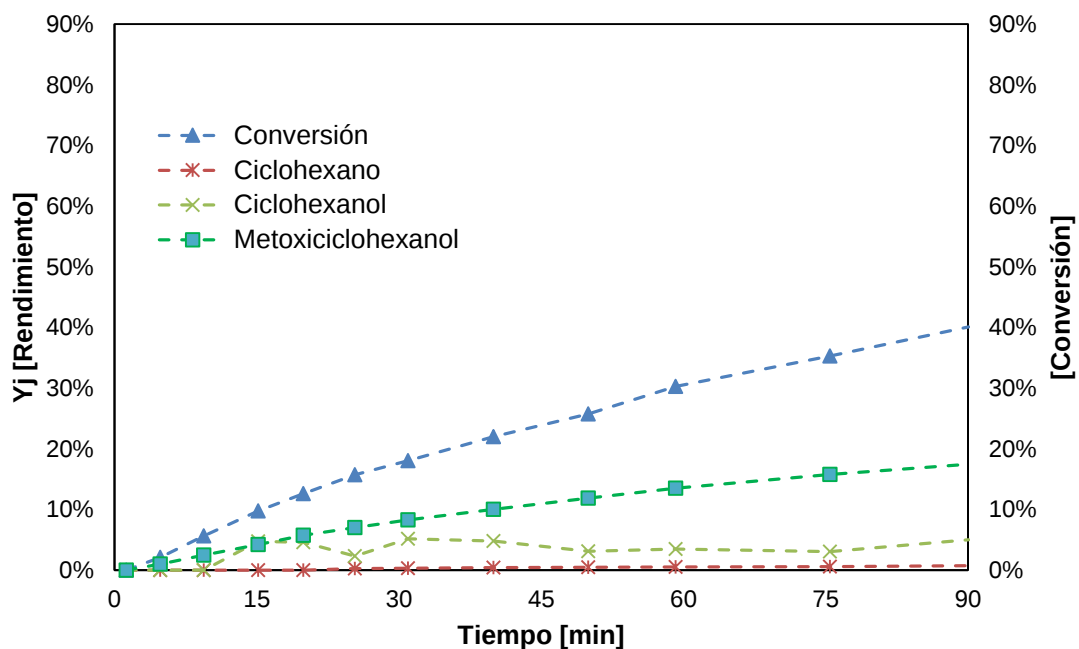


Figura D6. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 3.2.

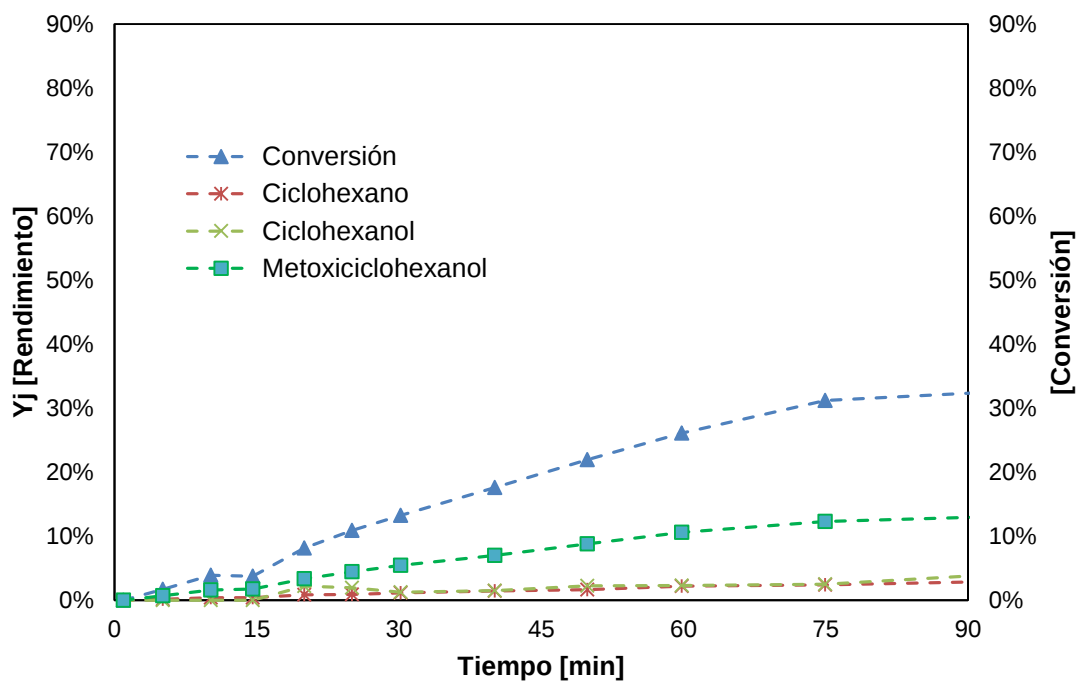


Figura D7. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 4.1.

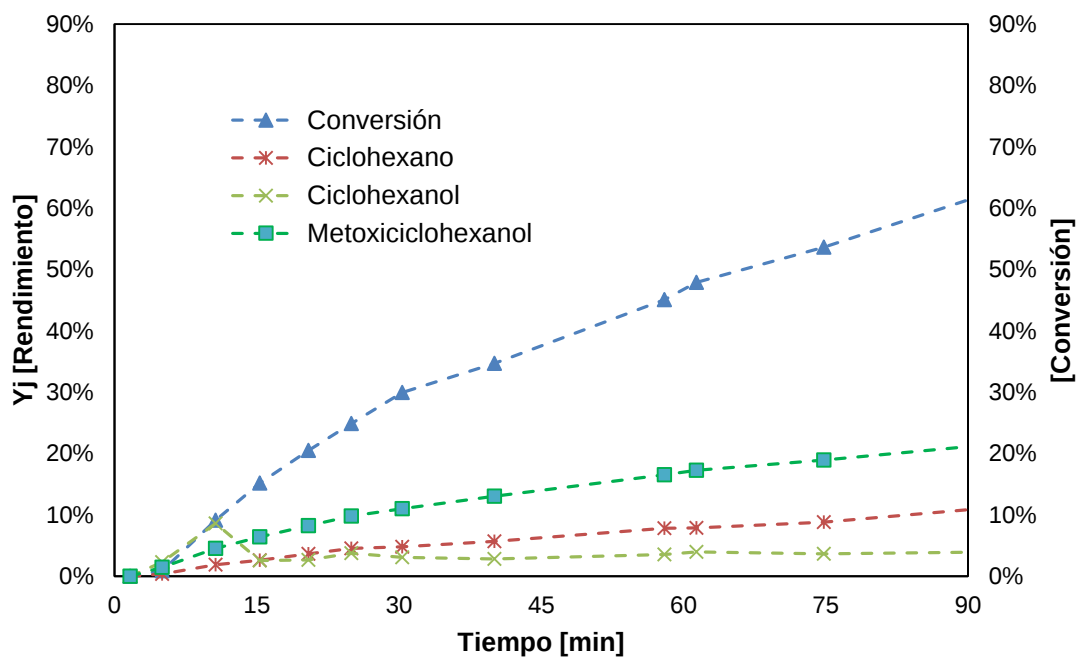


Figura D8. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 4.2.

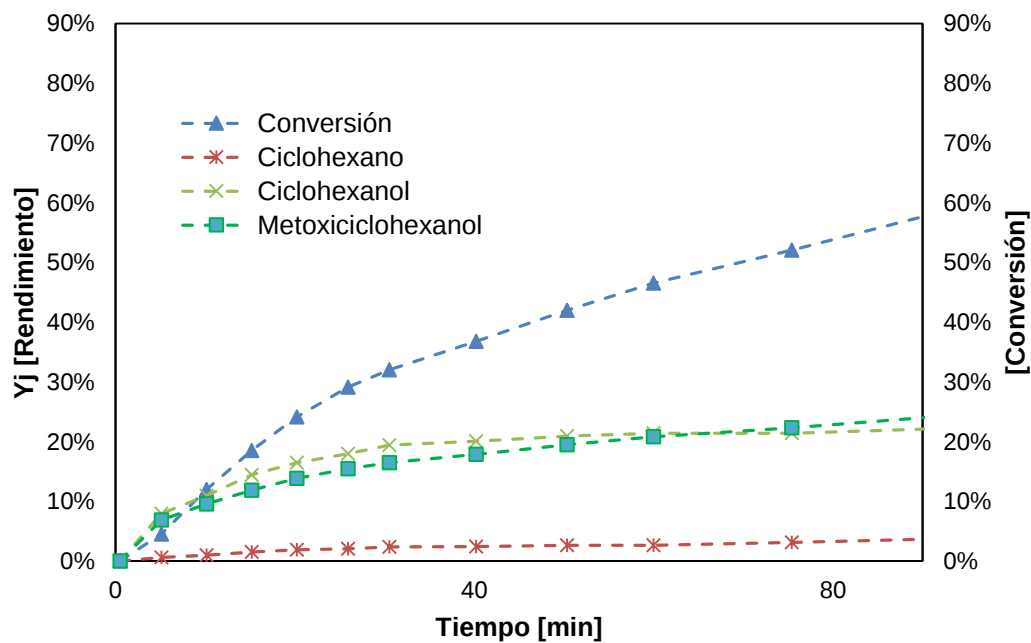


Figura D9. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 5.1.

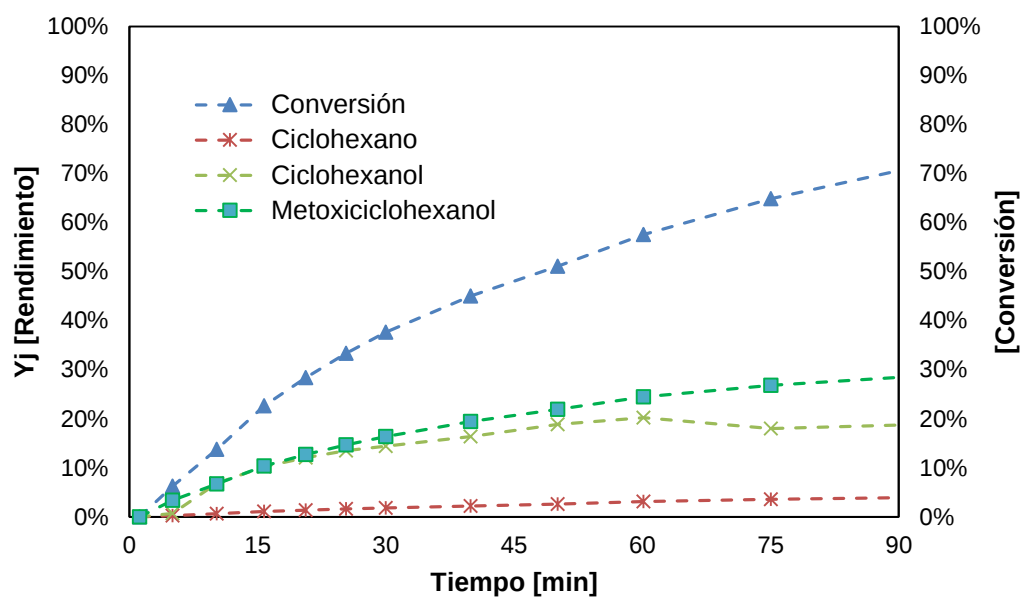


Figura D10. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 5.2.

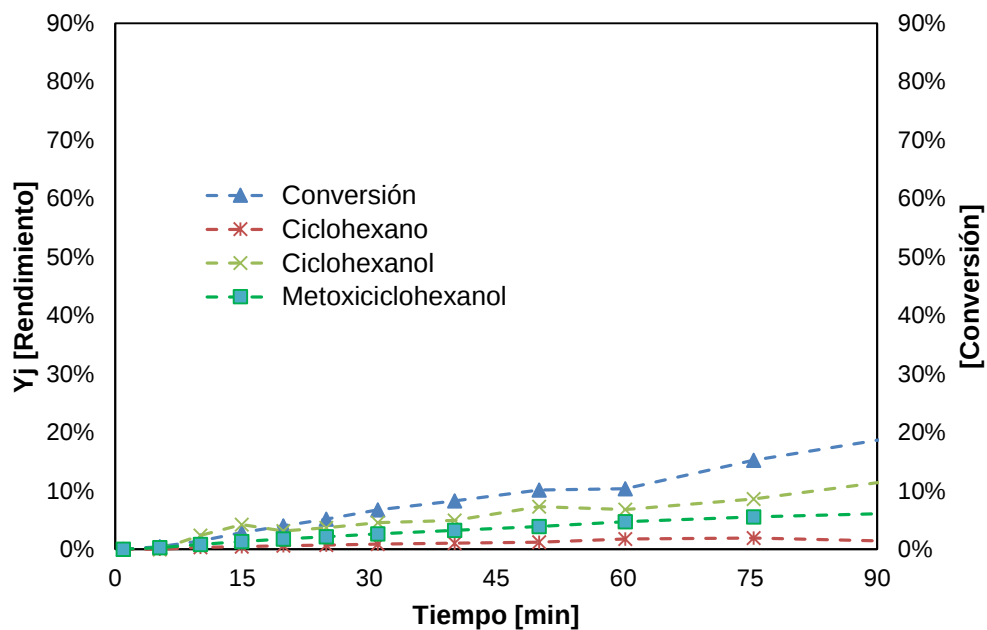


Figura D11. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 6.1.

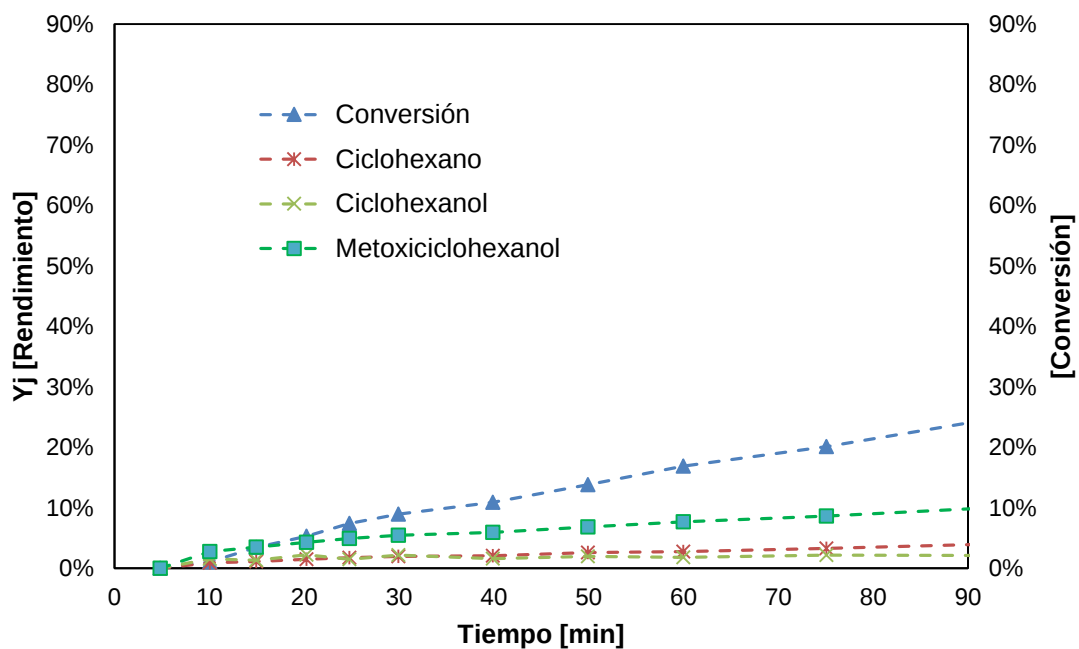


Figura D12. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 6.2.

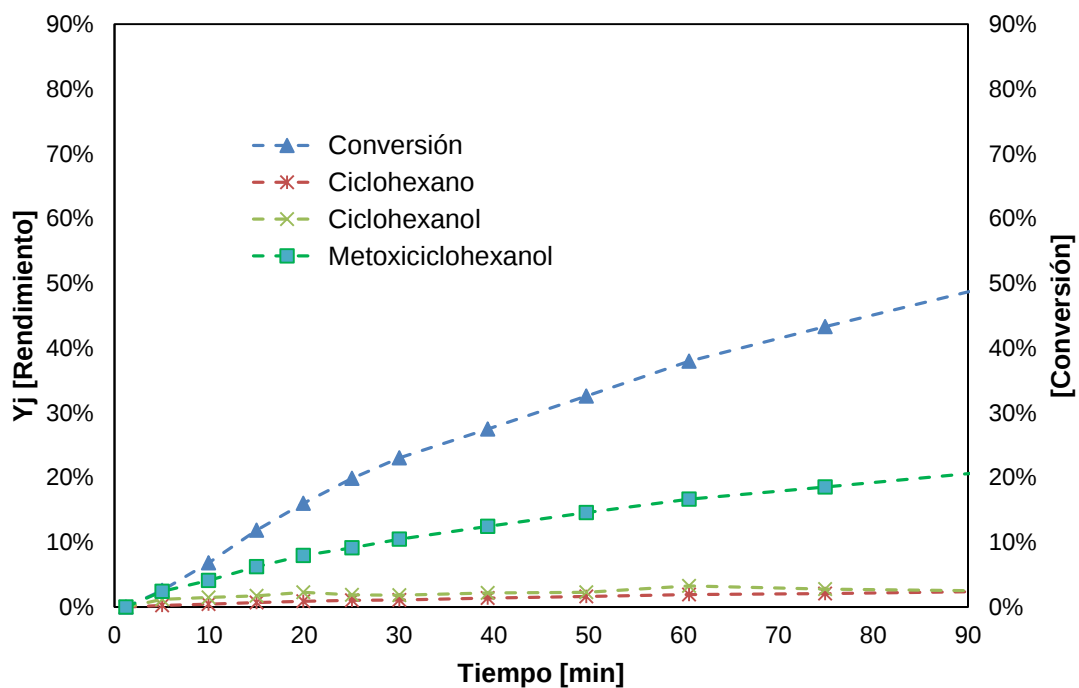


Figura D13. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 7.1.

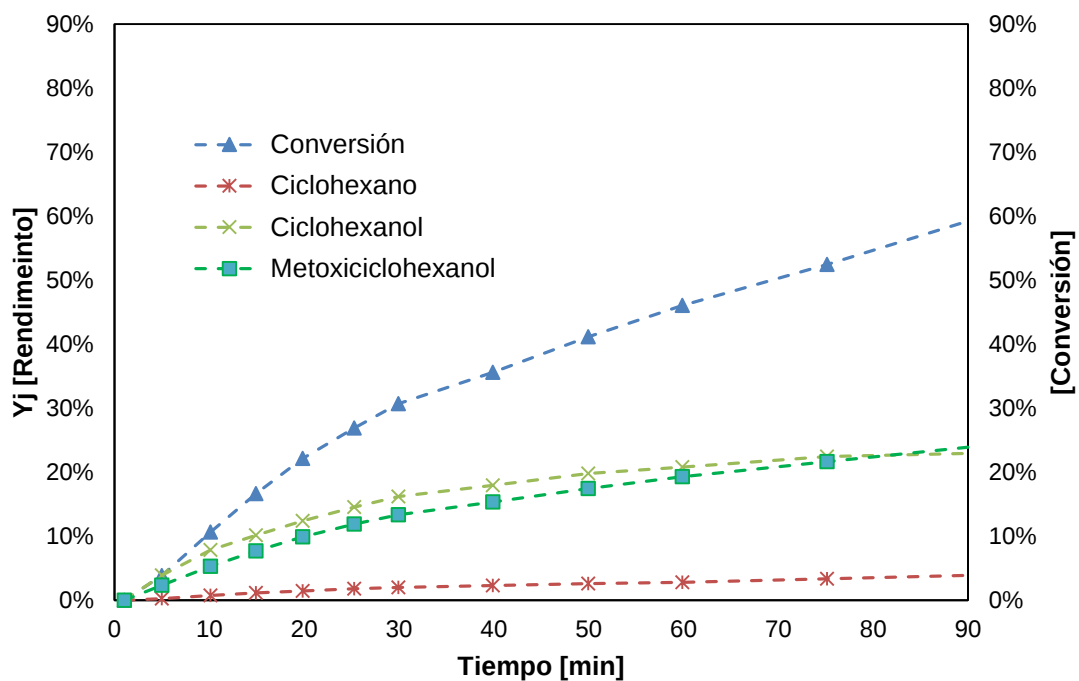


Figura D14. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 7.2.

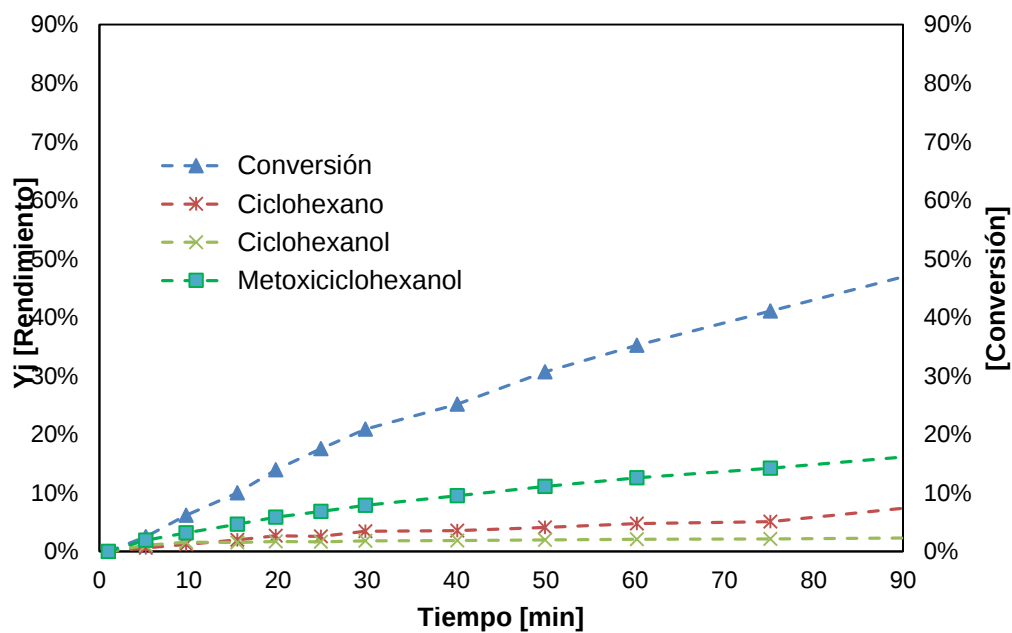


Figura D15. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 8.1.

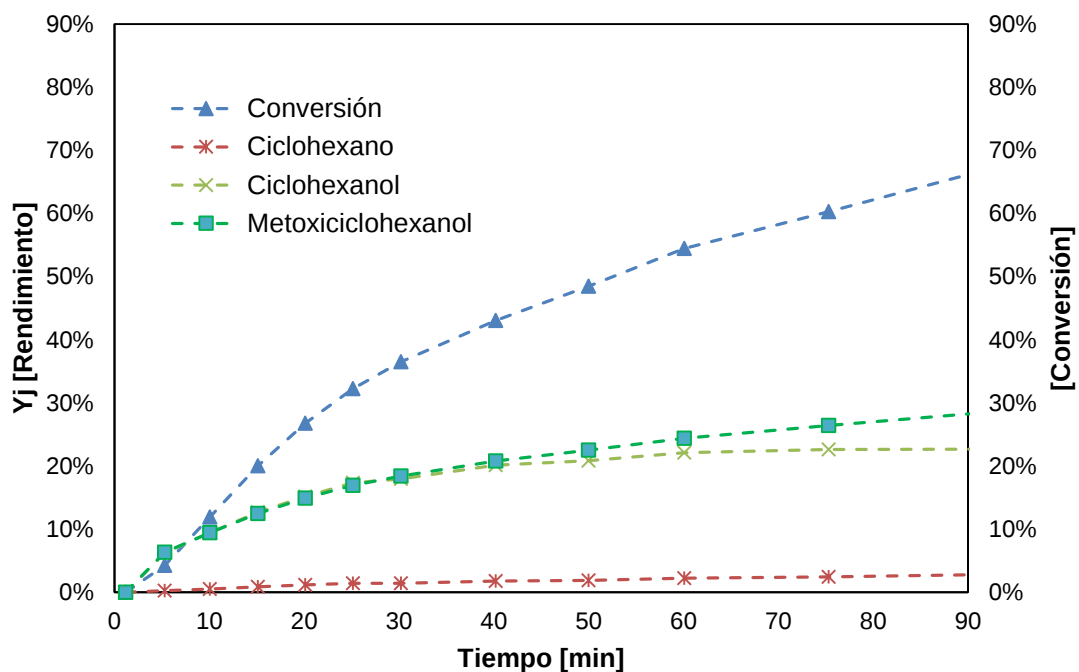


Figura D16. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 8.2.

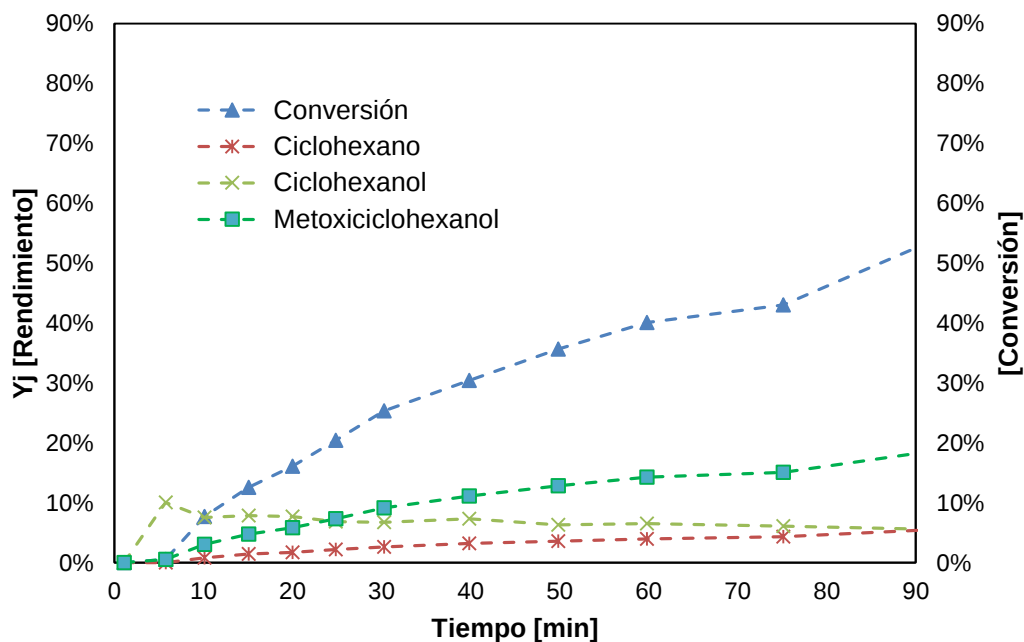


Figura D17. Conversión de guayacol y el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo, del catalizador 9.1.

Anexo E. Matrices X y Y para el modelo de optimización.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 75 & 75 & 5625 & 5625 & 5625 \\ 1 & 75 & 125 & 5625 & 15625 & 9375 \\ 1 & 125 & 75 & 15625 & 5625 & 9375 \\ 1 & 125 & 125 & 15625 & 15625 & 15625 \\ 1 & 100 & 64.65 & 10000 & 4179.62 & 6465 \\ 1 & 100 & 135.65 & 10000 & 18319.62 & 13535 \\ 1 & 64.65 & 100 & 4179.62 & 10000 & 6465 \\ 1 & 135.35 & 100 & 18319.62 & 10000 & 13535 \\ 1 & 100 & 100 & 10000 & 10000 & 10000 \end{bmatrix}$$

$$Y = \begin{bmatrix} 1.1270 \\ 0.9543 \\ 1.0289 \\ 0.9389 \\ 1.4061 \\ 1.3761 \\ 1.1938 \\ 1.0478 \\ 1.3855 \end{bmatrix}$$

Anexo F. Supuesto de normalidad y varianza constante

A partir de los datos mencionados anteriormente se grafica la curva de los residuales vs Y predicho. En donde se puede observar que los datos se distribuyen homogéneamente a lo largo de la recta $Y=0$, confirmando así que el modelo cumple con el supuesto de normalidad y se comprueba que los residuos presentan una varianza constante.

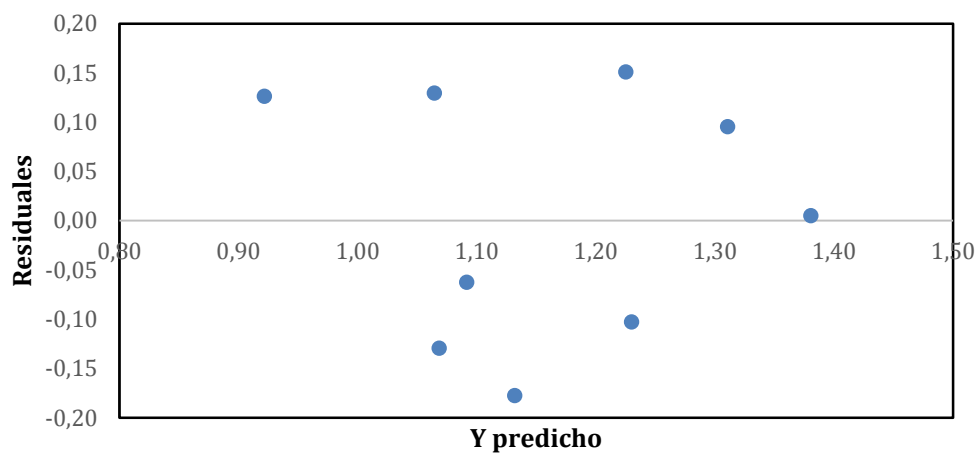


Figura F1. Residuales vs Y predicho

Adicionalmente, se presenta la figura 10. En donde los datos de Y observado y Y predicho se distribuyen a lo largo de la línea recta, lo cual indica que el modelo se ajusta satisfactoriamente a los valores experimentales.

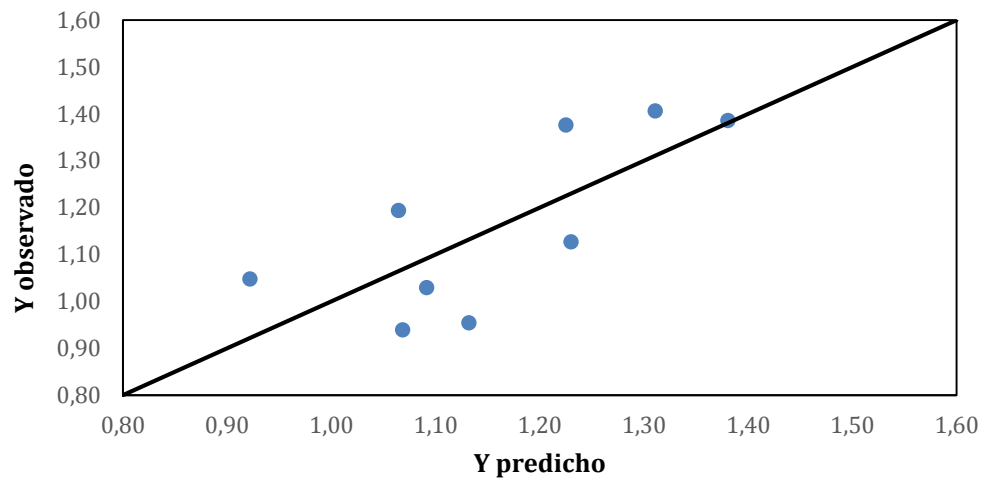


Figura F2.Y observado vs Y predicho

La Figura F3 muestra una gráfica de probabilidad normal de los residuos estudiados, en la que se comprueba el supuesto de normalidad.

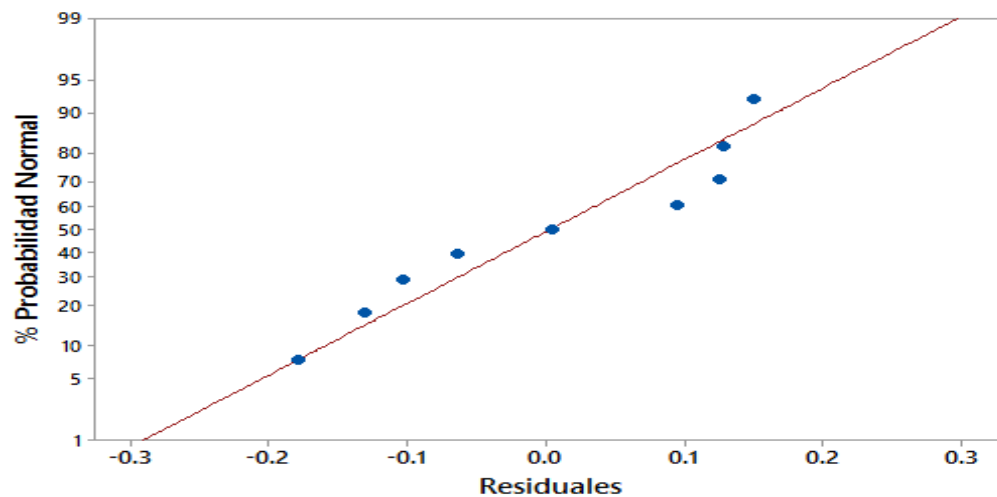


Figura F3. Probabilidad normal de los residuos del modelo.