

**ANÁLISIS CINÉTICO DEL COMPORTAMIENTO DE UN CATALIZADOR BASADO
EN NÍQUEL Y ALUMINOSILICATO EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE
GUAYACOL**

**CAMILO ESTEVAN PERALTA HERNÁNDEZ
SERGIO ALEJANDRO ARTUNDUAGA BASTO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2020

**ANÁLISIS CINÉTICO DEL COMPORTAMIENTO DE UN CATALIZADOR BASADO
EN NÍQUEL Y ALUMINOSILICATO EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE
GUAYACOL**

**CAMILO ESTEVAN PERALTA HERNÁNDEZ
SERGIO ALEJANDRO ARTUNDUAGA BASTO**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

Director

**VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO
Ingeniero Químico, Ph. D.**

Co-directores

**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**

2020

DEDICATORIA

A mi bella Madre, que, con su amor, su sonrisa y su ternura, me llenaba de ánimo para desarrollar este proyecto. A mi hermana Ángela, que siempre me ha apoyado y brindado todo su amor. A mi Padre y demás hermanos, por la perpetua confianza y cariño que brindaron hacia mí.

A Sarita.

CAMILO ESTEVAN PERALTA HERNÁNDEZ

A mi familia, especialmente a mis padres que con tanto esfuerzo y amor hicieron posible la culminación de este proyecto.

SERGIO ALEJANDRO ARTUNDUAGA BASTO

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Industrial de Santander, a los docentes de la Escuela de Ingeniería Química, al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) con sus integrantes y de manera especial al profesor Víctor Gabriel Baldovino y al ingeniero Raúl Redondo por sus enseñanzas, consejos y recomendaciones para llevar a cabo el proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	19
1.1. OBJETIVO GENERAL	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
2.1. Pruebas catalíticas.....	20
2.2. Evaluación de la posible presencia de limitaciones difusionales.....	21
2.3. Modelamiento cinético	22
2.4. Cálculo de los parámetros de los modelos.	24
2.5. Determinación de las concentraciones de reactivos en el equilibrio.	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1. Determinación de las concentraciones en el equilibrio.	31
3.2. Posible presencia de limitaciones difusionales.	32
3.3. Análisis cinético y termodinámico.	34
4. CONCLUSIONES	39
REFERENCIAS.....	40
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Revisión de estado del arte de estudios cinéticos de HDO en bioaceites.	18
Tabla 2. Ciclo catalítico y mecanismo de reacción para HDO de guayacol.	23
Tabla 3. Balances molares de cada sustancia en el equilibrio considerando el esquema de la figura 1.	27
Tabla 4. Expresiones para K_x y K_{PS} para cada una de las reacciones consideradas .	30
Tabla 5. Constantes de equilibrio a 25°C y 250°C y K_{ps}	31
Tabla 6. Moles y concentraciones en el equilibrio.	32
Tabla 7. Velocidades de reacción para los tamaños de catalizador d_1 y d_2	33
Tabla 8. Valores estimados de los parámetros cinéticos para cada modelo seleccionado.	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de reacción para HDO de guayacol sobre Ni/A-Si.	21
Figura 2. Representación de la adsorción de las especies. a) Mecanismo de Eley-Rideal b) Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.	23
Figura 3. Perfiles de concentración para la reacción de HDO de guayacol.....	34
Figura 4. Perfiles de concentración. HDO catalizada con Ni/A-Si con tamaño de catalizador (75-180) μm . Exp: valores obtenidos de la experimentación. Cal: valores obtenidos con el modelo de Langmuir-Hinshelwood.	36
Figura 5. Diagrama de paridad. Comparación entre los datos experimentales con los valores obtenidos con el modelo de Eley-Rideal.....	36
Figura 6. Perfiles de concentración. HDO catalizada con Ni/A-Si con tamaño de catalizador (75-180) μm . Exp: valores obtenidos de la experimentación. Cal: valores obtenidos con el modelo de Eley-Rideal.	37
Figura 7. Diagrama de paridad. Comparación entre los datos experimentales con los valores obtenidos con el modelo de Eley-Rideal.....	37

LISTA DE SÍMBOLOS

Mayúsculas

[GUA]: Concentración de Guayacol [mol/L]

[MET]: Concentración de Metoxiciclohexanol [mol/L]

[CINOL]: Concentración de Ciclohexanol [mol/L]

[CICLO]: Concentración de Ciclohexano [mol/L]

R: Constante universal de los gases [J/mol°K]

T: Temperatura absoluta [°K]

E_{a_i} : Energía de activación para la i-ésima reacción [KJ/mol]

A_i : Factor pre-exponencial para la i-ésima reacción [mol/g_{cat}h]

K_{s_i} : Constante de adsorción de la i-ésima sustancia [L/mol]

P_i^s : Presión de saturación del componente i

Minúsculas

r_i : Velocidad i-ésima de reacción [mol/g_{cat}h]

r'_{A_i} : Velocidad i-ésima de reacción observada [mol/g_{cat}h]

k_i : Constante de velocidad para la i-ésima reacción [mol/g_{cat}h]

x_i : Fracción molar del componente i

Letras Griegas

ΔS_n° : Cambio de entropía estándar [KJ/mol°K]

ΔH_n° : Cambio de la entalpía estándar [KJ/mol]

$\Delta G_{f,i}^0$: Energía libre de Gibbs de formación estándar para componente i [kJ/mol].

$\Delta H_{f,i}^0$: Entalpía estándar de formación para el componente i [kJ/mol].

$\Delta G_{R,i}^0$: Energía libre Gibbs estándar para la reacción i [kJ/mol]

ΔH_R^0 : Entalpía estándar para la reacción i [kJ/mol].

η : Factor de efectividad

ϕ : Módulo de Thiele

e: Función error

ε_i : Grado de avance para la i-ésima reacción [mol]

α : Sitio activo disponible sobre la superficie del catalizador.

f_i : Fugacidad en el estado real del componente i [atm]

f_i^0 : Fugacidad en el estado estándar del componente i [atm]

ν_i : Coeficiente estequiométrico del componente i (positivo para productos, negativo para reactivos)

γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. PRODUCTOS DETECTADOS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS	45
ANEXO B. CÁLCULO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD Y MÓDULO DE THIELE	45
ANEXO C. SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO EN METILCICLOHEXANO Y XILENO	48
ANEXO D. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	52

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS CINÉTICO DEL COMPORTAMIENTO DE UN CATALIZADOR BASADO EN NÍQUEL Y ALUMINOSILICATO EN LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAYACOL¹

AUTOR: CAMILO ESTEVAN PERALTA HERNÁNDEZ, SERGIO ALEJANDRO ARTUNDUAGA BASTO²

PALABRAS CLAVE: PARÁMETROS CINÉTICOS, BIOACEITES, HIDRODESOXIGENACION, GUAYACOL, NÍQUEL, ALUMINOSILICATOS.

DESCRIPCIÓN:

Los parámetros cinéticos para la reacción catalítica de HDO de guayacol fueron obtenidos utilizando como modelos cinéticos el formalismo tipo Langmuir Hinshelwood y Eley Rideal, considerando un único tipo de sitio activo. Seguidamente, se desarrolló una herramienta computacional utilizando el lenguaje de programación Python la cual es capaz de encontrar los parámetros cinéticos para los dos tipos modelamientos propuestos mediante la optimización de una función error. Con el fin de obtener una consistencia termodinámica se realizó un análisis termodinámico donde se estableció que el sistema de reacción estuviera en régimen cinético, es decir, alejado del equilibrio. Además, se encontró el tamaño del catalizador el cual garantiza que el sistema de reacción se encuentra libre de limitaciones de transferencia de masa. Adicionalmente, se planteó una ruta de reacción, como hipótesis, basada en los resultados obtenidos por la técnica de espectrometría de masas y cromatografía de gases. Finalmente, se encontró que el modelamiento tipo Langmuir Hinshelwood presenta un mejor ajuste comparado con el de tipo Eley Rideal. Esto se debe a que el hidrógeno se adsorbe fuertemente en la mayoría de metales, incluyendo el Níquel y el modelamiento tipo Langmuir Hinshelwood tiene en cuenta la adsorción del hidrógeno en la superficie del catalizador.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de Ingenierías Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D. Codirector(es) Iván Darío Mora Vergara, M.Sc. y Raúl Andrés Redondo Serrano, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: KINETIC ANALYSIS OF BEHAVIOR OF A CATALYST BASED ON NICKEL AND ALUMINOSILICATE IN THE HYDRODESOXIGATION OF GUAIACOL³

AUTHOR: CAMILO ESTEVAN PERALTA HERNÁNDEZ, SERGIO ALEJANDRO ARTUNDUAGA BASTO⁴

KEYWORDS: KINETICS PARAMETERS, BIO-OIL, HYDRODEOXYGENATION, NICKEL CATALYST, ALUMINOSILICATES.

DESCRIPTION:

Kinetics parameters for the catalytic reaction of hydrodesoxigenation of Guaiacol were obtained using as kinetics models Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal formalisms, considering only one type of active site. Then, a computational tool was developed using Python programming language which is able to find the kinetic parameters for the two types of modeling proposed by means an error function optimization. In order to obtain a thermodynamic consistency, a thermodynamic analysis was made where it was established that reaction system was in a kinetic regime, away from equilibrium. In addition, the catalyst size was found which guarantees that the reaction system is free of mass transfer limitations. Additionally, a reaction pathway was proposed, as a hypothesis based on the results obtained by the mass spectrometry and gas chromatography technique. Finally, it was found that Langmuir Hinshelwood type modeling presents a better fit compared to Eley Rideal model. This is due to hydrogen is strongly adsorbed on most metals, including Nickel. Langmuir Hinshelwood model takes into consideration the hydrogen adsorption on the catalyst surface and Eley Rideal model takes into account hydrogen remains in the gas state instead.

³ Work degree

⁴ Faculty of Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D. Co-director(s) Iván Darío Mora Vergara, M.Sc. and Raúl Andrés Redondo Serrano, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

Con el fin de garantizar la seguridad energética y contribuir al cuidado del medio ambiente, se ha optado por utilizar fuentes renovables tales como la biomasa para producir biocombustibles. Con esto se reduce el impacto ambiental provocado por el uso de combustibles fósiles tradicionales como el petróleo, el carbón y el gas natural [1].

La biomasa lignocelulósica es una atractiva fuente de producción de combustibles renovables, ya que es un recurso que se encuentra disponible en muchos países y no compite con el uso de tierras para la producción de alimentos [2], [3]. La lignina, uno de los principales materiales estructurales de todas las plantas terrestres, es el biopolímero aromático más abundante en la naturaleza y es un complejo tridimensional [4]. Usualmente, la lignina se somete a un proceso de pirólisis para obtener un bioaceite.

El problema principal que poseen los bioaceites obtenidos por este medio es la alta concentración de moléculas oxigenadas. Estos compuestos proporcionan al bioaceite una alta viscosidad, acidez, baja estabilidad térmica y corrosividad. Por lo tanto, es necesario remover el oxígeno presente en los bioaceites provenientes de la pirólisis de la lignina antes de usarlos como biocombustibles.

Un proceso que permite remover el oxígeno es la hidrodeshidrogenación (HDO), la cual consiste en una adaptación de los procesos tradicionales de hidrotratamiento de cortes de refinería. En la HDO se usan presiones de H₂ entre 75 y 300 bar, temperaturas entre 200 y 280°C y catalizadores heterogéneos para obtener un producto similar a los combustibles fósiles [5].

Elliot y Baker [6] fueron los primeros en estudiar el hidrotratamiento de bio-aceites, demostrando la posibilidad técnica de obtener un producto, a pequeña escala de manera continua, con punto de ebullición similar al de la gasolina por HDO. Luego, *Laurent et al.* [7] estudiaron el uso de catalizadores CoMo y NiMo sulfurados soportados en alúmina (Al₂O₃.) en el proceso y propusieron un esquema de reacción para la HDO de guayacol que inicia con la ruptura del enlace O-metil del grupo metoxi produciendo hidroxifenol

(catecol). A su vez, el catecol sería luego desoxigenado. En este sentido, *Bui et al.* [8] propusieron y estudiaron los posibles esquemas de reacción del guayacol en HDO y reportaron las dos rutas de reacción ilustradas en la figura 1 sobre catalizadores de MoS₂ y CoMoS tanto no soportados como soportados en alúmina.

Mora [9] demostró que el bloqueo de los sitios ácidos Lewis de la alúmina beneficia la selectividad hacia una ruta de reacción de HDO de guayacol que no produce residuos carbonosos sobre el catalizador. Usando los conceptos detrás de este hallazgo, fue posible sintetizar un catalizador basado en una combinación entre Ni, alúmina y silicio (Ni/Al-Si) de alta eficiencia en la reacción de HDO [10][11].

Para el catalizador antes mencionado, *Molina y Suárez* [12] hicieron una primera aproximación al análisis cinético de su comportamiento y encontraron, mediante el criterio de Madon-Boudart [13], que bajo las condiciones de reacción que emplearon no podía descartarse la presencia de limitaciones difusionales. Además, mediante análisis termodinámicos, los autores pudieron determinar la viabilidad de dos posibles rutas de reacción para la HDO de guayacol. Estos hallazgos fueron la base para la realización del presente proyecto donde se modeló la cinética de la reacción de HDO de guayacol buscando elucidar el funcionamiento del catalizador Ni/Al-Si desarrollado en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la UIS.

Debido a la dificultad de estudiar el hidrotreatmento catalítico de bioaceites se ha optado por utilizar compuestos específicos como modelos para entender el comportamiento de los catalizadores del proceso de HDO. *Furimsky* [14] estudió la hidrodeshidrogenación de varias moléculas modelo y propuso varios mecanismos de reacción. Basados en estos mecanismos, *Taylor et al* [15] evaluaron la remoción de oxígeno en bioaceite procedente de pirólisis con lecho empacado utilizando un modelo de ley de potencias para la reacción global usando fases sulfuradas de CoMo soportadas como catalizador. En sus estudios encontraron que el efecto del cambio de la presión durante la reacción es pequeño en comparación con el causado por la temperatura. Además, reportaron un valor para el orden de la reacción de 2.3 y una energía de activación, calculada desde la ecuación de Arrhenius, de 91.4 kJ/mol. *Grilc et al* [16] propusieron un esquema de reacción para la HDO de bioaceite obtenido por medio de licuefacción de madera y un modelo cinético

agrupando las moléculas presentes en la reacción en pseudoespecies dependiendo de si éstas contenían el grupo hidroxilo (OH) o carbonilo (C=O). Los autores calcularon valores de energía de activación de 73.8, 110.0, 55.9, 80.6 y 96.7 kJ/mol para las reacciones de dichos grupos. Por otro lado, *Jahromi et al* [17] estudiaron la cinética de catalizadores de níquel soportados en lodo rojo (Red-Mud, RM); un producto secundario de la producción de alúmina, y en un aluminosilicato comercial. Los autores basaron sus análisis cinéticos en un modelo de ley de potencias y encontraron que la reacción de HDO del guayacol era, aparentemente, de segundo orden y con energías de activación de 97.5 y 90.3 kJ/mol, para Ni/RM y Ni/aluminosilicato, respectivamente. La tabla 1 resume los modelos cinéticos discutidos hasta aquí.

Tabla 1. Revisión de estado del arte de estudios cinéticos de HDO en bioaceites.

Catalizador	E _a [kJ/mol]	Condiciones de reacción	Modelo cinético	Ref.
CoMo	91.4	Alimento: bioaceite de pirólisis Tipo de reactor: Batch T = 360, 375, 390 °C V = 500 ml P = 1.5 – 3.0 MPa %P/P cat = No reporta Velocidad de agitación: No reporta	$-\frac{dC}{dt} = kC^n$	[15]
NiMo/Al ₂ O ₃	E _{a1} = 73.8 E _{a2} = 110.0 E _{a2r} = 55.9 E _{a3} = 80.6 E _{a4} = 96.7	Alimento: bioaceite de licuefacción Tipo de reactor: Batch T = 200 - 350 °C V = 200 ml P = 2.0 - 8.0 MPa %P/P cat = 7.5 Agitación: 250-1000 RPM	$\frac{dy_{OH}}{dt} = k_{2r}y_{C=O} - k_1y_{OH} - k_2y_{OH} - k_4y_{C=O}$ $\frac{dy_{C=O}}{dt} = k_2y_{OH} - k_{2r}y_{C=O} - k_3y_{C=O} - k_4y_{C=O}$ $\frac{dy_{CO}}{dt} = k_3y_{C=O}$ $\frac{dy_{CO_2}}{dt} = k_4y_{C=O}$ $\frac{dy_{H_2O}}{dt} = k_1y_{OH}$	[16]
Ni/RM Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	E _{aRM} = 97.5 E _{aCom} = 90.3	Alimento: Guayacol Tipo de reactor: Batch T = 300, 350, 400 °C Masa de alimento = 30 g P = 4.83 – 6.21 MPa %P/P cat = 15.0 Agitación: 1000 RPM	$-\frac{dC}{dt} = kC^n$	[17]

Teniendo en cuenta la evidencia presentada, el presente trabajo busca conocer y analizar la cinética para un catalizador basado en níquel y aluminosilicatos para la hidrodesoxigenación de Guayacol con el fin de poder hacer el diseño de los equipos necesarios para llevar a escala industrial lo que fue realizado en el laboratorio. Adicionalmente, por medio de la cinética, es posible entender las interacciones existentes entre las moléculas que reaccionan y el catalizador empleado.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Proponer, desarrollar y analizar un modelo matemático que describa el comportamiento de la reacción de hidrogenación de guayacol sobre un catalizador basado en níquel y aluminosilicato.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el equilibrio termodinámico junto con la influencia de limitaciones de transporte de materia sobre las velocidades de reacción del proceso de HDO de guayacol medidas en trabajos anteriores del CICAT
- Postular y analizar la cinética de reacción de la HDO de guayacol mediante modelamiento de los tipos Langmuir-Hinshelwood y Eley Rideal.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Pruebas catalíticas

Un reactor por lotes de acero inoxidable de 570 ml (Parr serie 4570/80) fue utilizado para la evaluación catalítica del catalizador Ni/A-Si. El reactor fue operado a 250°C y con una velocidad de agitación constante de 902 rpm. La carga al reactor estuvo compuesta por 3.7% p/p de guayacol (Sigma-Aldrich, 98%), 2%p/p de dodecano (Merck, 99%) el cual fue utilizado como estándar interno para el análisis cromatográfico y 94.3 %p/p de metilciclohexano (J.T. Baker, 99%) empleado como solvente. Se usaron ca. 0.15 gramos de catalizador, que fueron reducidos a una temperatura de 350°C con un flujo constante de hidrógeno (100 ml/min) durante 4 h. Se usaron dos tamaños de partícula de catalizador (75 – 180)µm y (180 – 300)µm con el fin de calcular factor de efectividad referente a las limitaciones difusionales [19]. El conjunto de resultados de reacción obtenidos con tamaños de partícula entre (75 – 180)µm fue tomado como base para el cálculo de los parámetros cinéticos. La cantidad de aire remanente en el reactor fue evacuada con nitrógeno a 1.4 MPa. El reactor se calentó hasta alcanzar la temperatura de operación. Alcanzada ésta, se presurizó con hidrógeno hasta 6.9 MPa. La primera muestra, correspondiente al tiempo cero, se tomó inmediatamente después de presurizar con H₂ el reactor. Las muestras tomadas en los tiempos: 0, 15, 30, 45, 60 fueron analizadas 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).

Para identificar los compuestos de reacción, se realizaron pruebas de cromatografía acoplada con espectrometría de masas. Se utilizó un cromatógrafo de gases 7890A con detector FID y detector selectivo de masas 5975C con triple cuadrupolo y electro de ionización. La identificación de las muestras se hizo con el software *mass hunter* con base de datos de identificación NIST 2014. Se agradece al laboratorio de servicios de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander por realizar las pruebas de cromatografía acoplada con espectrometría de masas. Los productos detectados con

estos análisis fueron: metoxiciclohexanol, ciclohexanol y ciclohexano (ver anexo A). De este modo, se validó el esquema de reacción propuesto por Redondo [10] para la reacción objeto de estudio (Fig. 1)

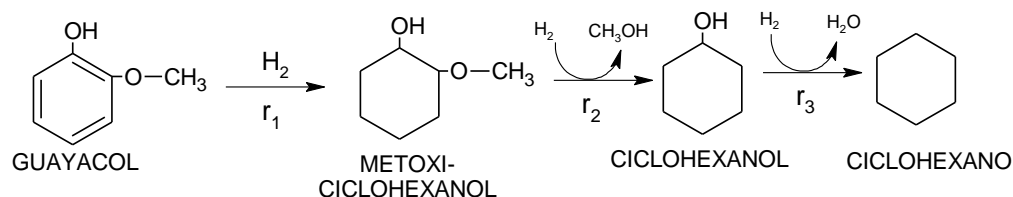


Figura 1. Esquema de reacción para HDO de guayacol sobre Ni/A-Si.

2.2. Evaluación de la posible presencia de limitaciones difusionales.

Para evaluar la influencia de limitaciones difusionales sobre los resultados catalíticos, se calcularon el módulo de Thiele (Φ) y el factor de efectividad (η). El factor de efectividad es una relación entre la velocidad de reacción observada y la velocidad de reacción real [28] y, por lo tanto, toma valores entre cero y uno. Así, cuando $\eta \rightarrow 0$ el sistema está completamente limitado por los efectos de transporte de masa. Por otro lado, cuando $\eta \rightarrow 1$ significa que la velocidad de reacción observada es igual a la velocidad de reacción intrínseca del sistema. El módulo de Thiele por otra parte, representa el cociente entre la velocidad de reacción superficial con la difusión interna a través del catalizador [28]. Los cálculos respectivos del factor de efectividad y el módulo de Thiele se hicieron con base a la metodología propuesta por Fogler [29]. El módulo de Thiele se calcula mediante la ecuación 1.

$$\frac{-r'_{A_2} d_{p_2}^2}{-r'_{A_1} d_{p_1}^2} = \frac{(\phi_2 \coth \phi_2 - 1)}{\left(\frac{d_{p_1}}{d_{p_2}} \phi_2 \coth \frac{d_{p_1}}{d_{p_2}} \phi_2 - 1 \right)} \quad (1)$$

Donde, d_1 y d_2 son dos diámetros de partícula del catalizador, r'_{A_1} y r'_{A_2} son las velocidades iniciales de reacción observadas; i.e. ($t = 15$ min de reacción) para los diámetros d_1 y d_2 respectivamente.

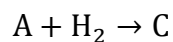
Para calcular el factor de efectividad, el valor obtenido de Φ en la ecuación 1 es reemplazado en la ecuación 2.

$$\eta_2 = \frac{3}{\Phi_2^2} (\Phi_2 \coth \Phi_2 - 1) \quad (2)$$

El cálculo del factor de efectividad (Ec. 18) se realizó hallando de forma computacional la raíz de dicha igualdad con el método *fsolve* de la biblioteca *SciPy*. Este método, que fue originalmente tomado del paquete MINPACK de Fortran y adaptado a Python, utiliza una modificación del método numérico de Powell [30]. Para los cálculos, se utilizaron los resultados de dos reacciones catalíticas llevadas a cabo con materiales cuyos diámetros de partícula estaban entre (75 – 180) y (180 – 300) μm , siendo éstos d_{p1} y d_{p2} respectivamente. Para calcular las velocidades de reacción a los 15 min (ver anexo B), se usó el método *gradient* de la biblioteca *NumPy* [21]. Este método es capaz de calcular mediante diferenciación numérica la derivada aproximada de un conjunto de datos.

2.3. Modelamiento cinético

La cinética de la reacción de HDO de guayacol se modeló considerando mecanismos del tipo (Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal) [20]. Para una reacción de hidrogenación del tipo:



El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood considera que tanto la especie A como el hidrógeno se quimisorben en la superficie del catalizador (Fig. 2b). Por otro lado, el mecanismo de Eley-Rideal asume que la especie A se quimisorbe mientras que el hidrógeno permanece en fase gas (Fig. 2a).

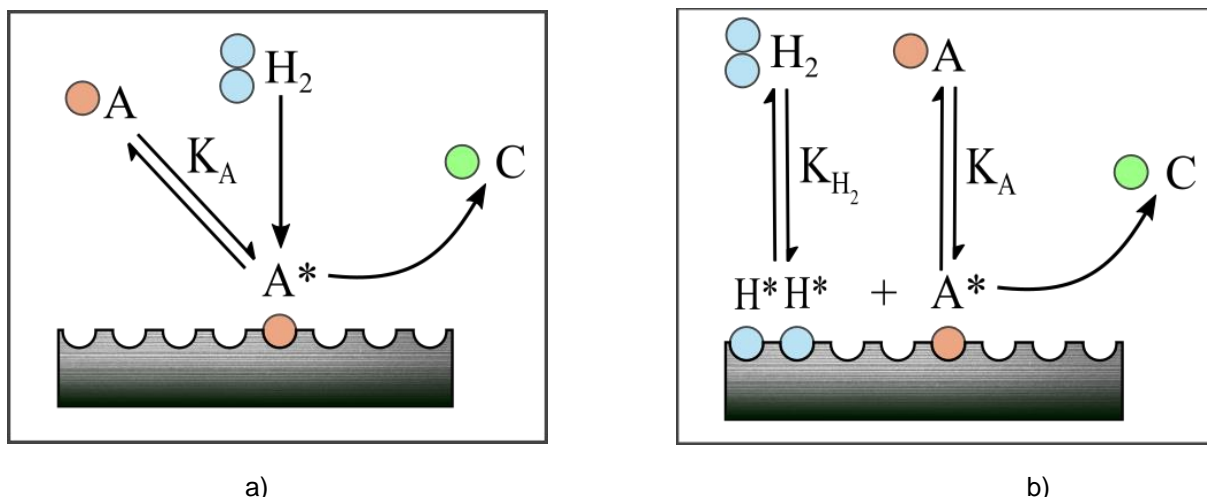


Figura 2. Representación de la adsorción de las especies. a) Mecanismo de Eley-Rideal b) Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

La tabla 2 muestra los pasos elementales correspondientes a los mecanismos de reacción considerados para modelar la HDO de guayacol. Los nombres de los compuestos fueron abreviados como: GUA = Guayacol, MET = metoxiciclohexanol, CINOL = ciclohexanol y CICLO = ciclohexano. En esta tabla, α representa un sitio activo disponible, mientras que el subíndice (ad) denota que la sustancia se encuentra adsorbida en el sitio activo.

Tabla 2. Ciclo catalítico y mecanismo de reacción para HDO de guayacol.

Paso	Langmuir-Hinshelwood	Paso	Eley-Rideal
A	$GUA + \alpha \leftrightarrow GUA_{ad}$	A	$GUA + \alpha \leftrightarrow GUA_{ad}$
B	$H_2 + 2\alpha \leftrightarrow 2H_{ad}$	B	$GUA_{ad} + H_{2(g)} \rightarrow MET + \alpha$
C	$GUA_{ad} + 6H_{ad} \rightarrow MET + 7\alpha$	C	$MET + \alpha \leftrightarrow MET_{ad}$
D	$MET + \alpha \leftrightarrow MET_{ad}$	D	$MET_{ad} + H_{2(g)} \rightarrow CINOL + \alpha$
E	$H_2 + 2\alpha \leftrightarrow 2H_{ad}$	E	$CINOL + \alpha \leftrightarrow CINOL_{ad}$
F	$MET_{ad} + 2H_{ad} \rightarrow CINOL + 3\alpha$	F	$CINOL_{ad} + H_{2(g)} \leftrightarrow CICLO + \alpha$
G	$CINOL + \alpha \leftrightarrow CINOL_{ad}$		
H	$H_2 + 2\alpha \leftrightarrow 2H_{ad}$		
I	$CINOL_{ad} + 2H_{ad} \leftrightarrow CICLO + 3\alpha$		
Reacciones Globales			
$GUA + 3H_2 \rightarrow MET$			
$MET + H_2 \rightarrow CINOL$			
$CINOL + H_2 \rightarrow CICLO$			

2.4. Cálculo de los parámetros de los modelos.

Los parámetros de los modelos cinéticos desarrollados fueron: el factor pre-exponencial para cada reacción i (A_i [$\text{mol}(\text{gh})^{-1}$]), la energía de activación para cada reacción i (E_{a_i} [kJmol^{-1}]), la constante de adsorción para cada sustancia (K_i [Lmol^{-1}]), la entropía estándar de adsorción (ΔS_n° [$\text{J}(\text{mol K})^{-1}$]) y la entalpía estándar de adsorción (ΔH_n° [$\text{J}(\text{mol K})^{-1}$]).

Las expresiones matemáticas correspondientes a los balances de masa del modelo cinético para las reacciones 1, 2 y 3 mostradas en el esquema de reacción (Fig. 1) son representadas por las ecuaciones (3, 4, 5 y 6). Las velocidades de reacción respectivas r_1, r_2, r_3 , se calcularon mediante las ecuaciones (de la 7 a la 12) para los modelos de Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal respectivamente. Para los cálculos, se asumió que la concentración del hidrógeno (H_2) es constante durante la reacción.

Ecuaciones para los balances de masa:

$$\frac{d[\text{GUA}]}{dt} = -\frac{r_1 m_{\text{cat}}}{V} \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{MET}]}{dt} = \frac{(r_1 - r_2) m_{\text{cat}}}{V} \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{CINOL}]}{dt} = \frac{(r_2 - r_3) m_{\text{cat}}}{V} \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{CICLO}]}{dt} = \frac{r_3 m_{\text{cat}}}{V} \quad (6)$$

Velocidades de reacción para el modelo de Langmuir- Hinshelwood:

$$r_1 = k_1 \frac{K_{\text{GUA}}[\text{GUA}]K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{GUA}}[\text{GUA}] + K_{\text{MET}}[\text{MET}] + K_{\text{CINOL}}[\text{CINOL}] + \sqrt{K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}})^3} \quad (7)$$

$$r_2 = k_2 \frac{K_{MET}[MET]K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{GUA}[GUA] + K_{MET}[MET] + K_{CINOL}[CINOL] + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^3} \quad (8)$$

$$r_3 = k_3 \frac{K_{CINOL}[CINOL]K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{GUA}[GUA] + K_{MET}[MET] + K_{CINOL}[CINOL] + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^3} \quad (9)$$

Velocidades de reacción para el modelo de Eley-Rideal:

$$r_1 = k_1 \frac{K_{GUA}[GUA]P_{H_2}}{1 + K_{GUA}[GUA] + K_{MET}[MET] + K_{CINOL}[CINOL]} \quad (10)$$

$$r_2 = k_2 \frac{K_{MET}[MET]P_{H_2}}{1 + K_{GUA}[GUA] + K_{MET}[MET] + K_{CINOL}[CINOL]} \quad (11)$$

$$r_3 = k_3 \frac{K_{CINOL}[CINOL]P_{H_2}}{1 + K_{GUA}[GUA] + K_{MET}[MET] + K_{CINOL}[CINOL]} \quad (12)$$

Las ecuaciones diferenciales resultantes de los balances de masa (Ec. 3, 4, 5 y 6) para GUA, MET, CINOL y CICLO se solucionaron mediante el subpaquete *integrate* de la biblioteca *SciPy* de Python [21] y se utilizó la función *odeint* [22] para el fin buscado. Esta función utiliza el método *lsoda*, originalmente de *ODEPACK*, el cual soluciona el sistema de ecuaciones diferenciales mediante el método numérico BDF (*backward differentiation formula*) para sistemas de ecuaciones diferenciales rígidas, siendo éstas aquellas en las cuales los cambios en la variable dependiente son bruscos comparados con los intervalos que separan la variable independiente, y el método numérico de *Adams Bashforth* para sistemas de ecuaciones diferenciales no rígidas [22]. Por otro lado, se utilizó la función *read_excel*, para importar los valores experimentales de las concentraciones de GUA, MET, CINOL y CICLO a lo largo del tiempo de la biblioteca *Pandas* de Python [23] y *Numpy* [24] para operaciones matriciales. Además, la biblioteca *Matplotlib* de Python [25] se usó para la representación visual de los datos manejados. Las constantes de velocidad de reacción se calcularon mediante la ecuación de Arrhenius (Ec. 13).

$$\ln(k_i) = \ln(A_i) - \frac{E_{a_i}}{RT} \quad (13)$$

La energía de activación y el factor pre-exponencial son parámetros cinéticos, los cuales serán optimizados para ajustarse al modelo. Las constantes de los equilibrios de adsorción se estimaron por medio de la ecuación de Van't Hoff [20] (Ec. 14)

$$\ln(K_i) = \frac{\Delta S_n^\circ}{R} - \frac{\Delta H_n^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (14)$$

Se utilizó el modelo de mínimos cuadrados (Ec. 15) [26] con el fin de estimar cuantitativamente el valor de los parámetros ajustados tomando como criterio de parada de un orden de magnitud para la función error (e_i) de 10^{-4} .

$$e_i = \frac{\sum_i (Y_i^c - Y_i^{exp})^2}{N_{puntos}} \quad (15)$$

Siendo Y_i^c el valor de la concentración de la sustancia i estimada por el ajuste, Y_i^{exp} el valor de la concentración de la sustancia i obtenido experimentalmente y N_{puntos} es el número total de datos utilizados para el ajuste. Esta función error fue puesta bajo optimización utilizando el subpaquete *optimize* de *SciPy* y utilizando la función *minimize* [21], la cual desarrolla el método numérico BFGS para sistemas no restringidos y L-BFGS-B o SLSQP para sistemas con límites o restricciones [27]. Estos métodos son capaces de encontrar los mínimos locales o el global de una función dependiendo de los valores iniciales de las variables de ésta.

Una vez resuelto el sistema de ecuaciones no lineales que representa la cinética del proceso, se analizó la consistencia termodinámica de los parámetros de los modelos desarrollados. Para esto, se consideraron los siguientes criterios:

- I. La entalpia estándar de adsorción para cada una de las especies adsorbidas debe ser menor a cero (Ec. 16).

$$\Delta H_n^0 < 0 \quad (16)$$

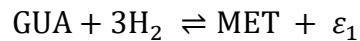
- II. La entropía de adsorción estándar de cada una de las reacciones no debe exceder a la entropía de adsorción de la especie en fase gas (Ecuaciones 17 y 18).

$$0 < -\Delta S_n^0 < \Delta S_{n,g}^0 \quad (17)$$

$$41.8 < -\Delta S_n^0 < 51.04 - 1.4\Delta H_n^0 \quad (18)$$

2.5. Determinación de las concentraciones de reactivos en el equilibrio.

Es necesario que las concentraciones finales del sistema de reacción estén alejadas de las concentraciones de las sustancias en el equilibrio. Esto se debe a que las velocidades de reacción tienden a cero cuando el sistema de reacción se acerca al equilibrio termodinámico. Por lo tanto, describir el equilibrio de las reacciones, se pueden escribir éstas así:



Donde, ε_i es el grado de avance para la reacción i . Las moles en el equilibrio para cada sustancia se pueden obtener en términos del grado de avance, ε_i . Así, la tabla 3 muestra los resultados de los balances molares de cada sustancia en el equilibrio junto con los coeficientes estequiométricos de cada sustancia en cada una de las reacciones presentadas en la figura 1.

Tabla 3. Balances molares de cada sustancia en el equilibrio considerando el esquema de la figura 1.

Sustancia	Moles	ν_{R1}	ν_{R2}	ν_{R3}
Guayacol	$n_{0,GUA} - \varepsilon_1$	-1	0	0
Hidrógeno	$n_{0,H_2} - 3\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3$	-3	-1	-1
Metoxiciclohexanol	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$	1	-1	0
Ciclohexanol	$\varepsilon_2 - \varepsilon_3$	0	1	-1
Metanol	ε_2	0	0	1
Ciclohexano	ε_3	0	0	1
Agua	ε_3	0	0	1
Total	$n_{0,GUA} + n_{0,H_2} - 3\varepsilon_1$			

Las constantes de equilibrio se calcularon por medio de las ecuaciones 19 y 20 [20].

$$\ln K_i = \frac{-\Delta G_{R,i}^0}{RT} \quad (19)$$

$$K_j(T_0) = \prod \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (20)$$

Donde,

$\Delta G_{R,i}^0 = \sum \nu_i \Delta G_{f,i}^0$: Energía libre Gibbs estándar para la reacción i [kJ/mol]

K_j : Constante de equilibrio para la reacción j a las condiciones estándar.

f_i : Fugacidad en el estado real del componente i [atm]

f_i^0 : Fugacidad en el estado estándar del componente i [atm]

ν_i : Coeficiente estequiométrico del componente i (positivo para productos, negativo para reactivos)

$\Delta G_{f,i}^0$: Energía libre de Gibbs de formación estándar para componente i [kJ/mol].

R: Constante universal de los gases [J/mol°K]

La ecuación 21 [20] se usó para calcular las constantes de equilibrio para la temperatura de reacción tomando como base las energías libres a 25°C para cada compuesto:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) - \frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (21)$$

Donde,

$\Delta H_R^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^0$: Entalpía estándar para la reacción i [kJ/mol].

Las propiedades termodinámicas estándar se tomaron considerando una mezcla ideal; con lo cual, las fugacidades estándar para todos los componentes son iguales a 1 Kpa. Por otra parte, las fugacidades en estado líquido se aproximaron mediante la ecuación 22 [20].

$$f_i^L \approx x_i \gamma_i P_i^S \quad (22)$$

Siendo,

x_i : Fracción molar del componente i

γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

P_i^S : Presión de saturación del componente i

Teniendo en cuenta la aproximación hecha en la ecuación 22, se reescribió la ecuación 21 como:

$$K_j(T_0) = f_{H_2}^{\nu_{H_2,j}} \prod x_i^{\nu_i} \prod \gamma_i^{\nu_i} \prod P_i^{S,\nu_i} = f_{H_2}^{\nu_{H_2,j}} K_x K_\gamma K_{PS} \quad (23)$$

Considerando el caso de mezclas ideales, se usó la ley de Raoult para modelar el comportamiento de las mezclas de reacción. De este modo, $K_\gamma = 1$. La tabla 4 resume los valores de K_x y K_{PS} para cada una de las reacciones consideradas.

Tabla 4. Expresiones para K_x y K_{PS} para cada una de las reacciones consideradas

Reacción	K_x	K_{PS}
1	$\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(0.0365 - \varepsilon_1)}$	$\frac{P_{MET}^S}{P_{GUA}^S}$
2	$\frac{\varepsilon_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(n_{0,GUA} + n_{0,H_2} - 3\varepsilon_1)}$	$\frac{P_{CINOL}^S * P_{METANOL}^S}{P_{MET}^S}$
3	$\frac{\varepsilon_3^2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)(n_{0,GUA} + n_{0,H_2} - 3\varepsilon_1)}$	$\frac{P_{CICLO}^S * P_{H_2O}^S}{P_{CINOL}^S}$

Las presiones de saturación para cada sustancia fueron calculadas mediante la ecuación de Hoffmann-Florin [20] (Ec. 24):

$$\ln \frac{P^s}{P_0} = \alpha + \beta f(T) \quad (24)$$

Donde,

$$f(T) = \frac{1}{T(K)} - 7.9151 \times 10^{-3} + 2.6726 \times 10^{-3} \log T(K) - 0.8625 \times 10^{-6} T(K) \quad (25)$$

P_0 es una unidad de presión arbitraria y se introduce con el fin de asegurar que el argumento del logaritmo sea adimensional. Como base de cálculo, el valor de P_0 es 1 kPa. P^s es la presión de saturación de la sustancia a la temperatura deseada. Por otro lado, teniendo en cuenta los puntos de ebullición normal y crítico [31] de las sustancias, se calculares los parámetros α y β mediante las ecuaciones 26 y 27.

$$\alpha = \ln \frac{P_1^s}{P_0} - \ln \frac{P_1^s}{P_2^s} * \frac{f(T_1)}{f(T_1) - f(T_2)} \quad (26)$$

$$\beta = \ln \frac{P_1^s}{P_2^s} / f(T_1) - f(T_2) \quad (27)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de las concentraciones en el equilibrio.

Los valores de la energía libre Gibbs estándar y entalpía estándar para cada reacción fueron encontrados en literatura [31] y son mostrados en el anexo D junto con las presiones de saturación de cada componente. La tabla 5 resume los valores calculados de las constantes de equilibrio a 25°C y 250°C y K_{ps} .

Tabla 5. Constantes de equilibrio a 25°C y 250°C y K_{ps} .

Reacción	ΔG_R^0	ΔH_R^0	$K_{eq}(25^\circ\text{C})$	$K_{eq}(250^\circ\text{C})$	$K_{ps}(250^\circ\text{C})$
1	-77.87	-177.47	4.39×10^{13}	1.86	0.83
2	-74.99	-163.95	1.37×10^{13}	6.08	231.07
3	-83.57	-85.33	4.38×10^{14}	1.62×10^8	162.90

Con los valores de la tabla 5 y considerando que la fugacidad del hidrógeno equivale a la presión parcial del mismo, entonces el sistema de ecuaciones no lineales se resulta como:

$$1.86 = 1.27 \times 10^{-4} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(0.0365 - \varepsilon_1)}$$

$$6.08 = 12.38 * \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(0.14085 - 3\varepsilon_1)}$$

$$1.62 \times 10^8 = 8.72 * \frac{\varepsilon_3^2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)(0.14085 - 3\varepsilon_1)}$$

Donde se obtiene como solución:

$$[\varepsilon_1 = 0.03649, \varepsilon_2 = 0.2644, \varepsilon_3 = 0.2644]$$

De este modo, en la tabla 6 se precisan las concentraciones en el equilibrio para cada componente.

Tabla 6. Moles y concentraciones en el equilibrio.

Sustancia	Concentración en el equilibrio [mol/L]	Conversión en el equilibrio [%]	Conversión Trabajo [%]
Guayacol	8.62×10^{-8}	99.9	63.6
Metoxiciclohexanol	0.064	90.8	56.7
Ciclohexanol	2.94×10^{-8}	99.9	78.7

Para las reacciones 1 y 3, el guayacol y el ciclohexanol se consumen casi en su totalidad debido a sus altos valores de energía libre de Gibbs de reacción (Tabla 5). En la reacción 2, por lo contrario, el metoxiciclohexanol se consume en un 90.8% para formar ciclohexano llegando al equilibrio con una concentración de 0.064 mol/L. Si se desea tener un mejor cálculo de las concentraciones en el equilibrio, se debe tener en cuenta la desviación del comportamiento ideal. Así, el valor de K_γ debe ser considerado y se puede calcular con la ayuda de los métodos de contribución de grupos o los modelos g^E . La tabla 6, muestra que las conversiones que se desarrollaron en el proyecto están alejadas a las concentraciones en el equilibrio, lo cual, el sistema de reacción se encuentra en régimen cinético.

3.2. Posible presencia de limitaciones difusionales.

Con el fin de determinar la posible influencia de limitaciones de transferencia de masa se calcularon las velocidades de reacción mostradas en la figura 1. La tabla 7 muestra las velocidades de reacción para los tamaños de catalizador (75-180) μm y (180 - 300) μm a los 15 min de reacción.

Tabla 7. Velocidades de reacción para los tamaños de catalizador d_1 y d_2 .

Velocidad de reacción $t = 15 \text{ min}$	d_1	d_2
	(75-180) μm	(180 - 300) μm
r_1 [mmol/ $g_{\text{cat}}\text{min}$]	3.15	4.96
r_2 [mmol/ $g_{\text{cat}}\text{min}$]	1.85	3.4
r_3 [mmol/ $g_{\text{cat}}\text{min}$]	0.24	0.83

Para el sistema de reacción catalizado con Ni/A-Si a un tamaño de catalizador entre (75-180) μm , los valores calculados de los factores de efectividad η_1 , η_2 y η_3 para las reacciones r_1 , r_2 , y r_3 fueron 0.997, 0.993, 0.988, respectivamente. Por lo contrario, para el sistema de reacción con un tamaño de Ni/A-Si entre (180 - 300) μm , los factores de efectividad η_1 , η_2 y η_3 fueron 0.946, 0.841, 0.886, respectivamente. Con esto, se evidencia la dependencia que tiene las limitaciones de transferencia de masa con el tamaño del catalizador. Por lo tanto, para la reacción de HDO de guayacol es más favorable utilizar tamaños de catalizador inferiores a los 180 μm . Así mismo, las reacciones a un tamaño de catalizador de (75-180) μm fueron tomadas como base para el desarrollo cinético. Los perfiles de concentración fueron analizados con muestras tomadas a lo largo del tiempo. La figura 3, presenta la evolución de la conversión de guayacol junto con los rendimientos de cada producto representados en términos de la concentración a lo largo del tiempo.

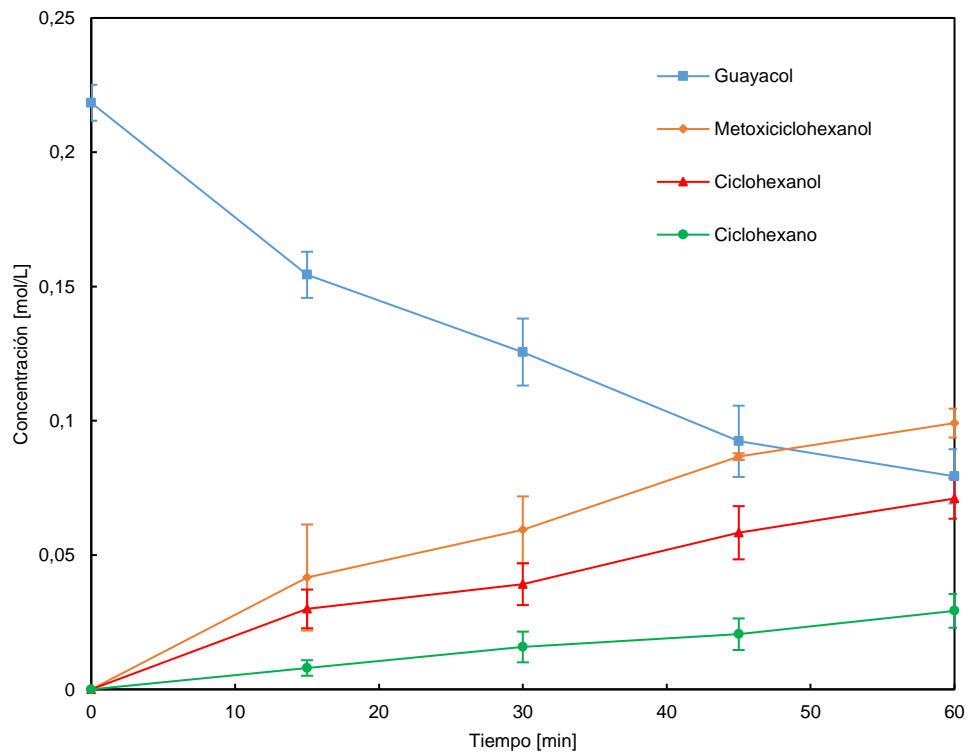


Figura 3. Perfiles de concentración para la reacción de HDO de guayacol. Tamaño de catalizador (75- 180) μm . Temperatura 250°C

3.3. Análisis cinético y termodinámico.

La tabla 8, presenta los valores ajustados de los parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos de la minimización de la función error (e). Para obtener los resultados del ajuste, se siguió la metodología presentada en el cálculo de parámetros cinéticos y termodinámicos de la sección 3.

Tabla 8. Valores estimados de los parámetros cinéticos para cada modelo seleccionado.

Parámetro	Langmuir-Hinshelwood	Eley Rideal
E_{a_1} [kJ * mol ⁻¹]	34.8	40.86
E_{a_2} [kJ * mol ⁻¹]	25.359	26.41
E_{a_3} [kJ * mol ⁻¹]	39.56	39.35
ΔS_{GUA}^0 [kJ (mol K) ⁻¹]	19.35	15.28
ΔS_{MET}^0 [kJ (mol K) ⁻¹]	20.89	20.79
ΔS_{CINOL}^0 [kJ (mol K) ⁻¹]	35.19	33.05
$-\Delta H_{GUA}^0$ [kJ (mol K) ⁻¹]	49.69	49.54
$-\Delta H_{MET}^0$ [kJ (mol K) ⁻¹]	243.94	243.94
$-\Delta H_{CINOL}^0$ [kJ (mol K) ⁻¹]	197	196.84

Los valores de las entalpías de adsorción muestran que la adsorción de las moléculas en la superficie del catalizador corresponde a un proceso exotérmico, lo cual, es consistente con el criterio establecido en la ecuación 16. De igual manera, los valores de la entropía de adsorción satisfacen los criterios de las ecuaciones 17 y 18. Las figuras 4 y 6 comparan los datos experimentales con los obtenidos con los modelos de Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal, respectivamente. Adicionalmente, con el fin de visualizar el ajuste de los modelos a datos experimentales, las figuras 5 y 7 muestran los diagramas de paridad para cada modelo, donde se grafican los datos experimentales con los datos calculados con el modelo para la conversión de guayacol junto con los rendimientos de cada producto formado en la ruta de reacción.

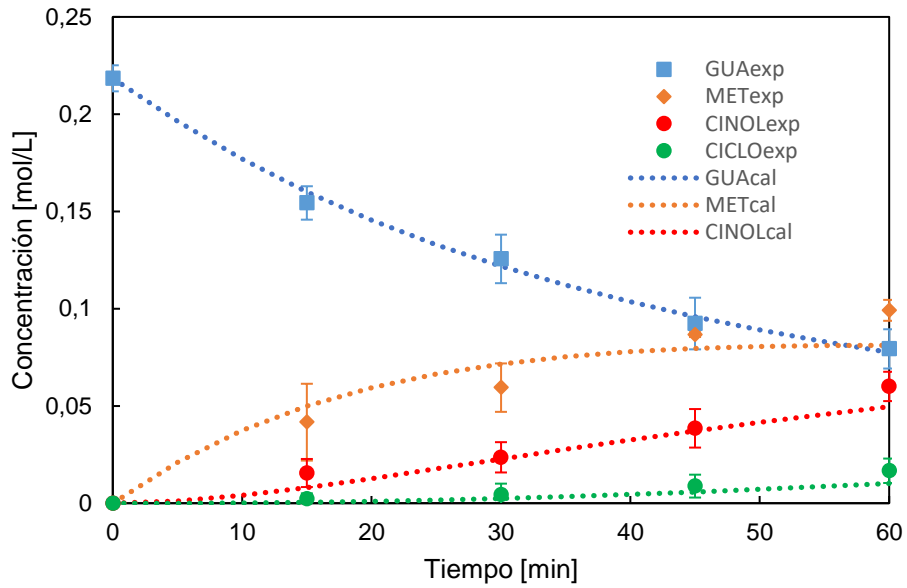


Figura 4. Perfiles de concentración. HDO catalizada con Ni/A-Si con tamaño de catalizador (75-180) μm . Exp: valores obtenidos de la experimentación. Cal: valores obtenidos con el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

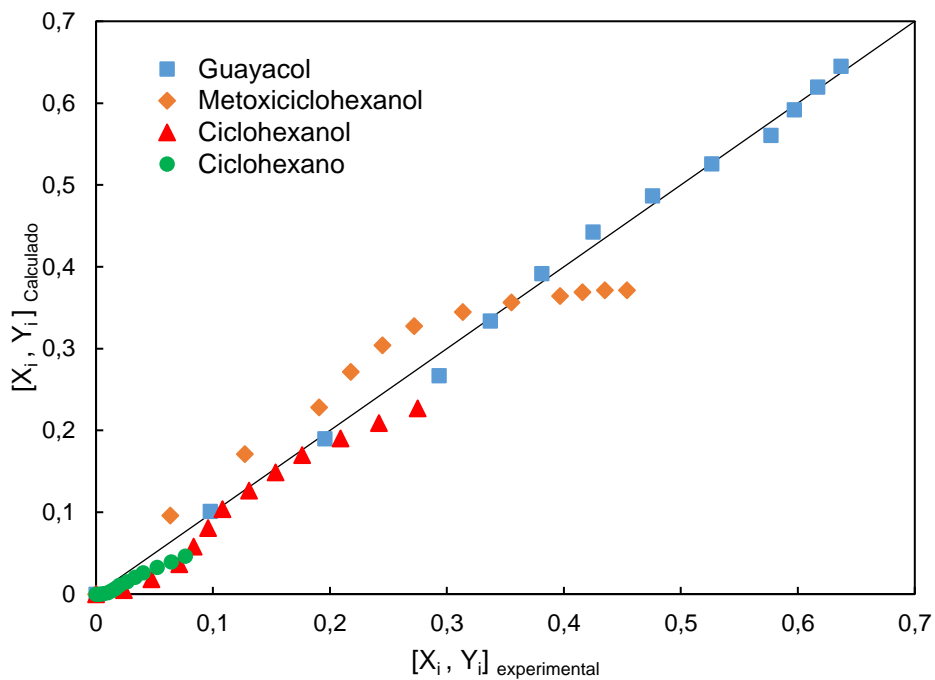


Figura 5. Diagrama de paridad. Comparación entre los datos experimentales con los valores obtenidos con el modelo de Eley-Rideal.

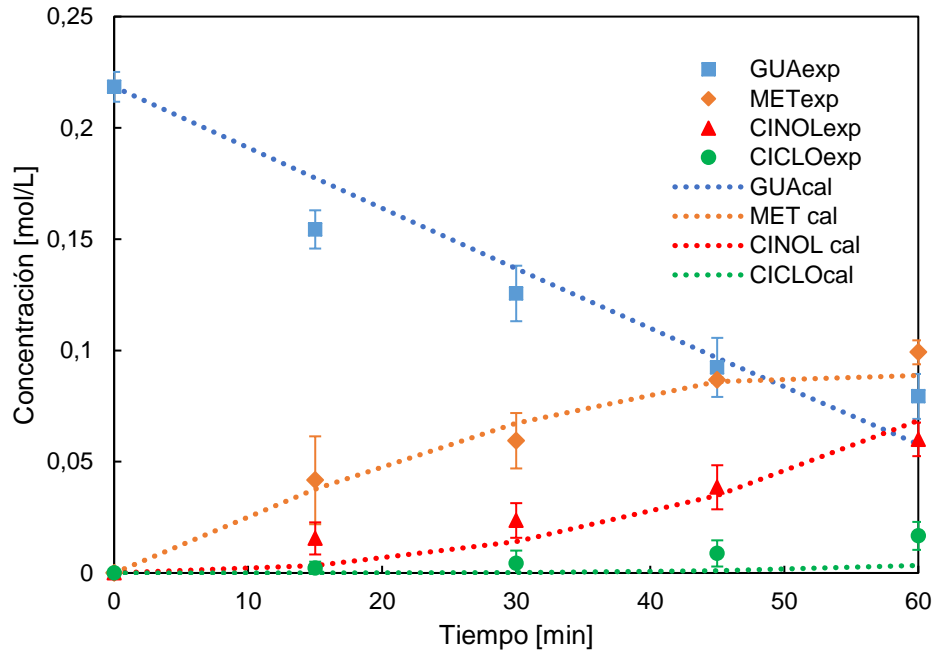


Figura 6. Perfiles de concentración. HDO catalizada con Ni/A-Si con tamaño de catalizador (75-180) μm . Exp: valores obtenidos de la experimentación. Cal: valores obtenidos con el modelo de Eley-Rideal.

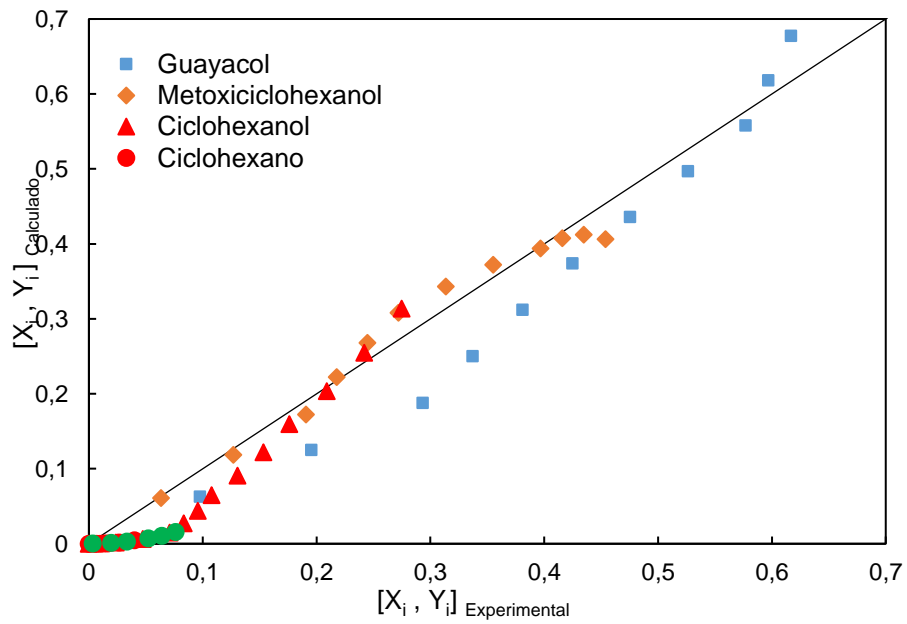


Figura 7. Diagrama de paridad. Comparación entre los datos experimentales con los valores obtenidos con el modelo de Eley-Rideal.

De acuerdo con los diagramas de paridad, el modelo de Langmuir-Hinshelwood presenta un mejor ajuste a los datos experimentales. Esto puede deberse a que este mecanismo sí tiene en cuenta la adsorción del hidrógeno que se disocia en la superficie de un metal noble. Dichos metales son conocidos particularmente por ser catalizadores eficientes disociando hidrógeno molecular [32]. Sin embargo, en la tabla 8 se observa que los parámetros obtenidos no presentan variaciones significativas de un modelo a otro.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo cinético que describe la reacción de HDO del guayacol y una herramienta computacional capaz de solucionarlo. Además, Se analizó la hidrodeshoxigenación libre de limitaciones difusionales y fuera del régimen de equilibrio termodinámico. Finalmente, El modelamiento cinético tipo Langmuir-hinshelwood presenta un mejor ajuste que el de tipo Eley-Rideal. Los parámetros calculados con los modelos presentan consistencia termodinámica de acuerdo a los criterios que fueron planteados.

REFERENCIAS

- [1] J. Manuel and H. Domínguez, "DISEÑO DE UNA PLANTA DE DESTILACIÓN DE VINO CON ENERGÍA SOLAR TÉRMICA Proyecto fin de carrera Capítulo 2. Memoria Descriptiva CAPÍTULO 2. MEMORIA DESCRIPTIVA 2.1. Ubicación y capacidad de la planta."
- [2] K. Leiva *et al.*, "Conversion of guaiacol over supported ReOx catalysts: Support and metal loading effect," *Catal. Today*, vol. 296, no. February, pp. 228–238, 2017.
- [3] C. R. Lee *et al.*, "Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol," *Catal. Commun.*, vol. 17, pp. 54–58, 2012.
- [4] J. Y. Kim *et al.*, "Structural features of lignin macromolecules extracted with ionic liquid from poplar wood," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 19, pp. 9020–9025, 2011.
- [5] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 1–19, 2011.
- [6] D. C. Elliott and E. G. Baker, "Catalytic hydrotreating of biomass liquefaction products to produce hydrocarbon fuels: Interim report," *Other Inf. Portions this Doc. are illegible Microfich. Prod. Orig. copy available until Stock is exhausted*, no. March, p. Medium: ED, 1986.
- [7] X. Xu *et al.*, "Catalytic Hydrodeoxygenation of Bio-oil and Model Compounds,"

- Energy and Fuels*, vol. 550, no. 3, pp. 1472–1483, 2015.
- [8] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, and C. Geantet, “Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, no. 3–4, pp. 239–245, 2011.
- [9] I. D. Mora, “Desarrollo de catalizadores para valorización energética de bio-aceites,” Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [10] R. A. REDONDO, “SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiCu PARA HDO DE GUAYACOL USANDO COMO SOPORTE ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA CON ÓXIDO DE SILICIO.,” Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [11] V. G. Baldovino-Medrano, I. D. Mora-Vergara, and R. A. Redondo, “Materiales catalíticos sólidos y su método de obtención, NC2019/0005106.,” 2019.
- [12] D. A. Molina and P. A. Suárez, “Análisis de la hidroxigenación de guayacol bajo diferentes condiciones de temperatura y cantidad de sitios activos sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con silicio,” Universidad Industrial de Santander, 2018.
- [13] R. J. Madon and M. Boudart, “Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 21, no. 4, pp. 438–447, 1982.
- [14] E. Furimsky, “Catalytic hydrodeoxygenation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 199, no. 2, pp. 147–190, 2000.
- [15] P. Taylor and Z. Su-ping, “Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast

- Pyrolysis of Biomass Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass,” no. February 2013, pp. 37–41, 2010.
- [16] M. Grilc, B. Likozar, and J. Levec, “Hydrotreatment of solvolytically liquefied lignocellulosic biomass over NiMo/Al₂O₃ catalyst: Reaction mechanism, hydrodeoxygenation kinetics and mass transfer model based on FTIR,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 63, pp. 300–312, 2014.
- [17] H. Jahromi and F. A. Agblevor, “Hydrotreating of guaiacol: A comparative study of Red mud-supported nickel and commercial Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 558, pp. 109–121, 2018.
- [18] L. M. HERNÁNDEZ, “Desempeño de catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina modificada con K en la hidrodeseoxigenación de bioaceites,” Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [19] C. N. Satterfield, “Acid and Zeolite Catalysts,” *Heterogeneous Catalysis in industrial practice*. pp. 209–266, 1991.
- [20] J. Gmehling, M. Kleiber, B. Kolbe, and J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. 2019.
- [21] P. Virtanen *et al.*, “SciPy 1.0--Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python,” Jul. 2019.
- [22] A. . Hindmarsh, “ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers,” *IMACS Trans. Sci. Comput.*, vol. 1, pp. 55–64, 1983.
- [23] W. Mckinney, “Data Structures for Statistical Computing in Python,” 2010.

- [24] S. Van Der Walt, S. C. Colbert, and G. Varoquaux, "The NumPy array: A structure for efficient numerical computation," *Comput. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 2, pp. 22–30, Mar. 2011.
- [25] J. D. Hunter, "Matplotlib: A 2D graphics environment," *Comput. Sci. Eng.*, vol. 9, no. 3, pp. 99–104, May 2007.
- [26] "Solving least squares problems / Charles L. Lawson, Richard J. Hanson. - Version details - Trove." [Online]. Available: <https://trove.nla.gov.au/work/21391104?q&versionId=25598793>. [Accessed: 11-Jan-2020].
- [27] C. Zhu, R. H. Byrd, and J. Nocedal., "L-BFGS-B: Algorithm 778: L-BFGS-B, FORTRAN routines for large scale bound constrained optimization," *ACM Trans. Math. Softw.*, vol. 23 (4):, pp. 550–560, 1997.
- [28] K. V. CABALLERO, "Kinetic assessment of the production of acetins via glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35," Universidad Industrial de Santander, 2018.
- [29] H. S. Fogler, "Chemical Reaction Engineering Elements - Fogler - Ed 3.pdf." p. 976, 2004.
- [30] and K. E. H. More, Jorge J., Burton S. Garbow, "User Guide for MINPACK-1.," 1980.
- [31] "Cheméo - Chemical & Physical Properties by Cheméo." [Online]. Available: www.chemeo.com/.

- [32] Z. He and X. Wang, "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading," *Catal. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 28–52, 2013.

ANEXOS

ANEXO a. PRODUCTOS DETECTADOS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS

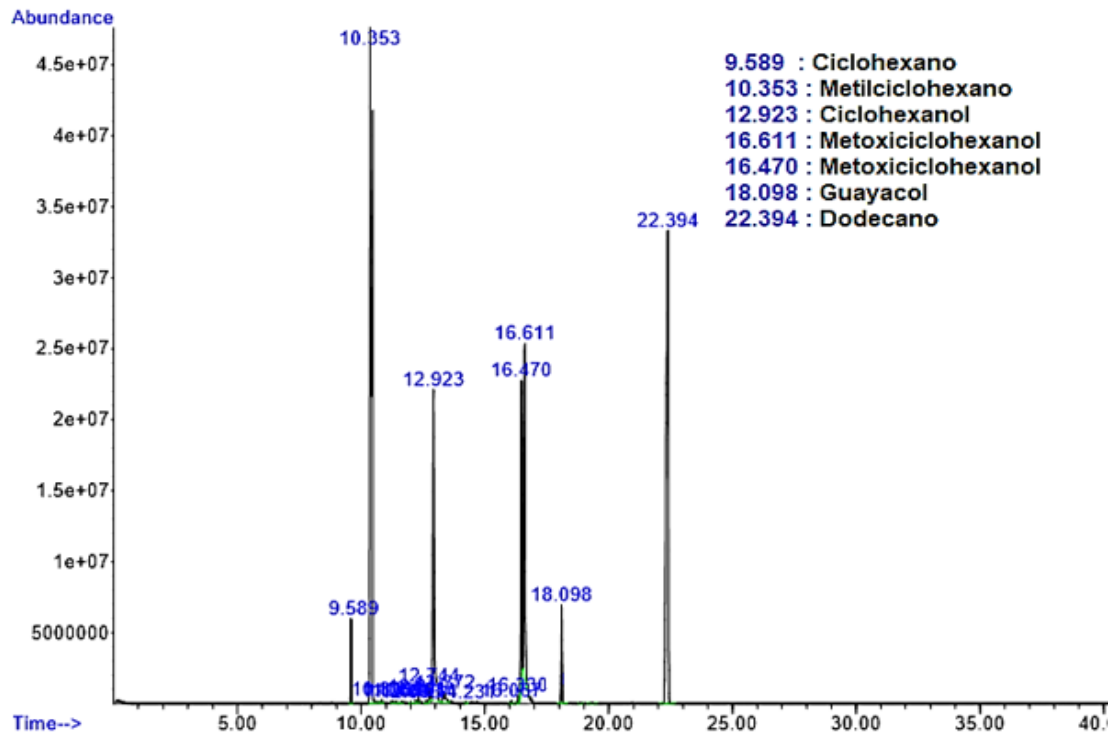


Figura A1. Productos detectados por espectrometría de masas.

ANEXO b. CÁLCULO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD Y MÓDULO DE THIELE

Cálculo del factor de efectividad y módulo de Thiele

Del libro de Fogler.

$$\frac{-r'_A R^2 \rho_c}{D_e C_{AS}} = \eta \phi_1^2 = 3(\phi_1 \coth \phi_1 - 1)$$

Donde:

$\phi_1 =$ Modulo de Thiele

$\eta =$ Factor de efectividad

Teniendo en cuenta los datos experimentales para un R_1 y para un R_2 .

$$\frac{-r'_{A_2} R_2^2}{-r'_{A_1} R_1^2} = \frac{(\phi_2 \coth \phi_2 - 1)}{(\phi_1 \coth \phi_1 - 1)}$$

Dado que los experimentos tanto para R_1 y R_2 fueron llevados a cabo bajo las mismas condiciones, entonces, los términos ρ_c y $D_e C_{AS}$ fueron cancelados.

ϕ_2 En términos de ϕ_1 , sería:

$$\frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{R_2}{R_1} \rightarrow \phi_2 = \frac{R_1}{R_2} \phi_1$$

Así, tendríamos:

$$\frac{-r'_{A_2} R_2^2}{-r'_{A_1} R_1^2} = \frac{(\phi_2 \coth \phi_2 - 1)}{\left(\frac{R_1}{R_2} \phi_2 \coth \frac{R_1}{R_2} \phi_2 - 1\right)}$$

$$\frac{-r'_{A_2} D_{p_2}^2}{-r'_{A_1} D_{p_1}^2} = \frac{(\phi_2 \coth \phi_2 - 1)}{\left(\frac{D_{p_1}}{D_{p_2}} \phi_2 \coth \frac{D_{p_1}}{D_{p_2}} \phi_2 - 1\right)}$$

Se resuelve para ϕ_2 y luego este valor se reemplaza en:

$$\eta_2 = \frac{3}{\phi_2^2} (\phi_2 \coth \phi_2 - 1)$$

Se utilizaron datos de reacciones de la tabla B1.

Tabla B1: Datos de reacciones para diámetros de partículas de (75 – 180) μm y (180 – 300) μm .

Time (min)	45 – 75 μm			75 – 180 μm		
	G(mol/L)	MET(mol/L)	CINOL(mol/L)	G(mol/L)	MET(mol/L)	CINOL(mol/L)
0	0.21843	0	0	0.23182	0	0
5	0.19707	0.01388429	0.0051758	0.14466	0.04288127	0.0415242
10	0.17572	0.02776858	0.0103517	0.09237	0.06718066	0.0650546
15	0.15436	0.04165286	0.0155275	0.07494	0.07289817	0.0705912
20	0.14477	0.04757413	0.0182168	0.0626	0.07654826	0.0734341
25	0.13518	0.05349539	0.020906	0.05437	0.08019836	0.076277
30	0.12559	0.05941665	0.0235952	0.05026	0.08384846	0.07912
35	0.11452	0.06850416	0.0285651	0.04415	0.08434957	0.0795476
40	0.10345	0.07759167	0.0335349	0.03804	0.08485068	0.0799753
45	0.09237	0.08667918	0.0385048	0.03193	0.0853518	0.0804029
50	0.08803	0.09083716	0.0456824	0.02801	0.08645575	0.0833013
55	0.08368	0.09499515	0.05286	0.02408	0.0875597	0.0861997
60	0.07933	0.09915314	0.0600376	0.02016	0.08866365	0.0890982

Las velocidades de reacción (tabla B2) se calcularon mediante:

$$r_1 = \frac{d[GUA]}{dt} \frac{V}{m_{cat}}$$

$$r_2 = -\frac{d[MET]}{dt} \frac{V}{m_{cat}} + r_1$$

$$r_3 = \frac{d[CICLO]}{dt} \frac{V}{m_{cat}}$$

La derivada de la concentración se calculó utilizando la diferenciación numérica hacia adelante, hacia atrás y centrada, como se muestra a continuación de manera respectiva:

$$f'(x_o) = \frac{-f(x_o + 2h) + 4f(x_o + h) - 3f(x_o)}{2h}$$

$$f'(x_o) = \frac{3f(x_o) - 4f(x_o - h) + f(x_o - 2h)}{2h}$$

$$f'(x_o) = \frac{f(x_o + h) - f(x_o - h)}{2h}$$

$$h = x_1 - x_{-1}$$

En caso de que el espaciamiento de la variable independiente sea no homogéneo, la diferenciación numérica se calcula mediante:

$$f'(x_o) = \frac{h_d^2 f(x_o + h_d) + (h_d^2 - h_s^2) f(x_i) - h_d^2 f(x_i - h_s)}{h_s h_d (h_d + h_s)}$$

$$h_s = x_1 - x_o$$

$$h_d = x_o - x_{-1}$$

ANEXO c. SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO EN METILCICLOHEXANO Y XILENO.

Para calcular la solubilidad del hidrógeno en metilciclohexano y xileno se aseguró de que los datos tuvieran una suficiente linealidad entre los rangos de temperatura y presión necesarios (523.15 K y 68.948 bar) como se ve en la figura B1. Posteriormente se realizó una doble regresión lineal usando la función TREND de Microsoft Excel, como se observa en la tabla C1.

Tabla C1: Regresión lineal de la concentración molar del hidrógeno en metilciclohexano para distintas temperaturas y presiones.

T[K] 424.15		T[K] 471.65		T[K] 498.85	
P[bar]	x[fracción molar]	P[bar]	x[fracción molar]	P[bar]	x[fracción molar]
24.5	0.022	24.5	0.023	24.5	0.017
49	0.044	49	0.055	49	0.054
98.1	0.085	98.1	0.112	98.1	0.121
68.94	0.060	68.94	0.077	68.94	0.080

P [bar] 68.9476	
T[K]	x[fracción molar]
424.15	0.060
471.65	0.077
498.85	0.080
523.15	0.089

Figura C1: Linealidad de datos de solubilidad de hidrógeno en xileno a distintas condiciones de presión y temperatura.

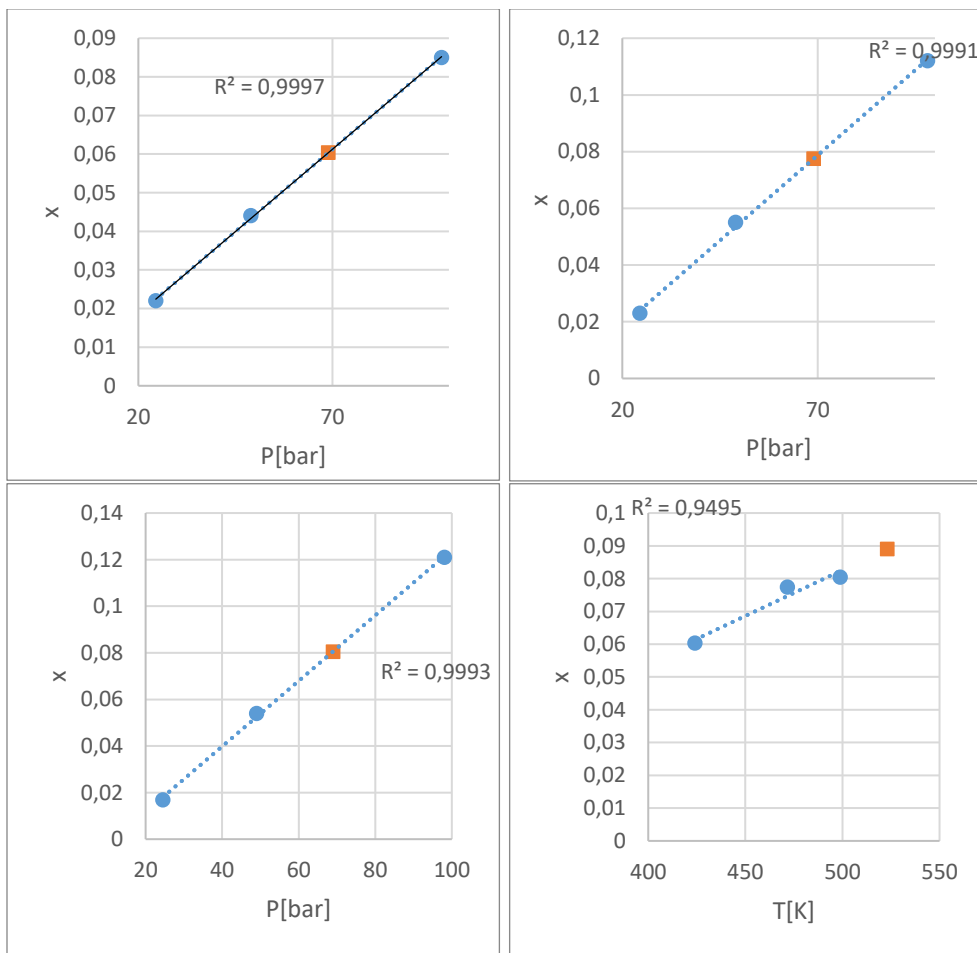


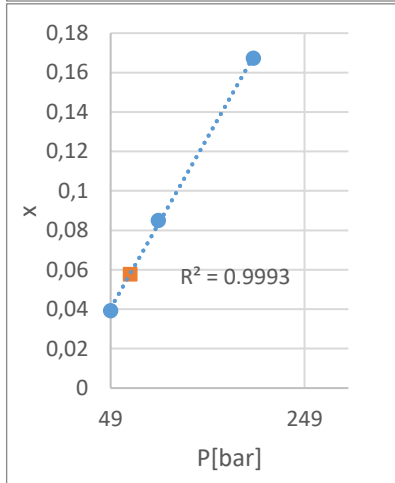
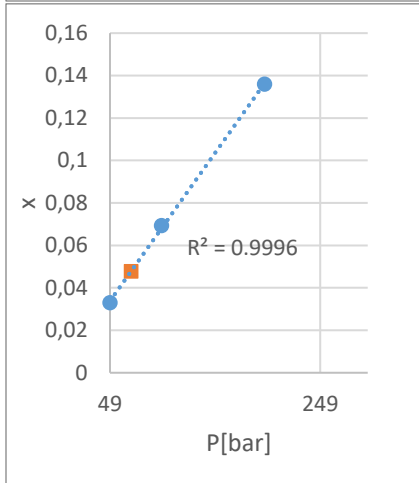
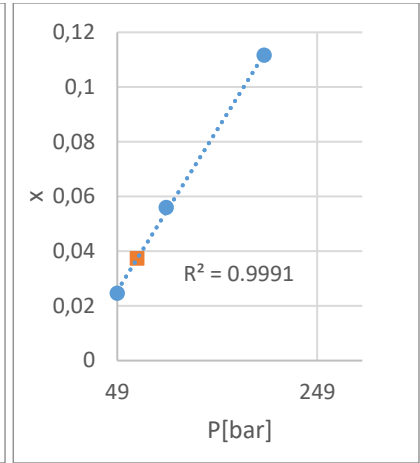
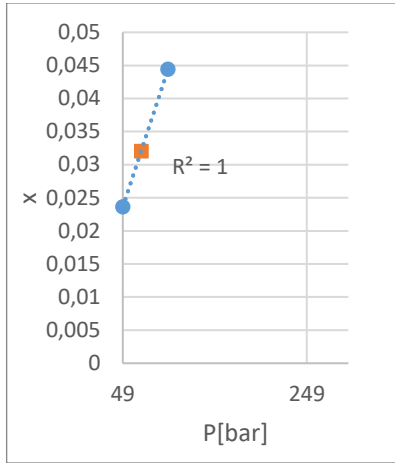
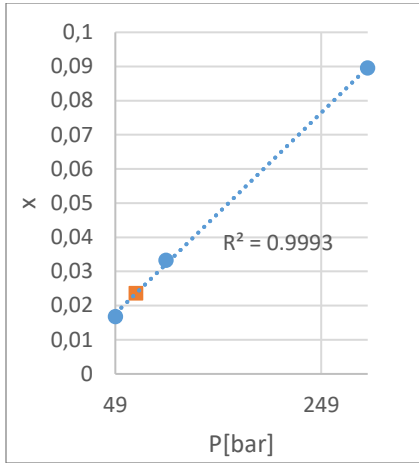
Tabla C2: Regresión lineal de la concentración molar del hidrógeno en xileno para distintas temperaturas y presiones.

T[K] 298,15		T[K] 373.15		T[K] 423.15	
P[bar]	x[fracción molar]	P[bar]	x[fracción molar]	P[bar]	x[fracción molar]
49	0.01678	49	0.0236	49	0.02451
98.1	0.03322	98.1	0.04439	98.1	0.05593
294.2	0.0895			196.1	0.1116
68.9476	0.0235	68.9476	0.0320	68.94	0.0372

T[K] 473.15		T[K] 513.15	
P[bar]	x[fracción molar]	P[bar]	x[fracción molar]
49	0.033	49	0.03917
98.1	0.06926	98.1	0.085
196.1	0.136	196.1	0.1673
68.94	0.0477	68.94	0.0577

P [bar] 68.9476	
T[K]	x[fracción molar]
298.15	0.02353
373.15	0.03204
423.15	0.03725
473.15	0.04771
513.15	0.05776
523.15	0.05630

Figura C2: Linealidad de datos de solubilidad de hidrógeno en xileno a distintas condiciones de presión y temperatura.



ANEXO d. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

En la tabla D1 se muestra la entropía estándar y entalpía estándar de formación para cada sustancia presente en el sistema de reacción.

Tabla D1. Entropía estándar y entalpía estándar de formación.

Sustancia	ΔG_f^0 [kJ/mol]	ΔH_f^0 [kJ/mol]
Guayacol	-139.15	-260.81
Hidrógeno	0	0
Metoxiciclohexanol	-217.02	-438.28
Ciclohexanol	-112.73	-348.7
Metanol	-179.28	-243.53
Ciclohexano	31.8	-156.2
Agua	-237.1	-285.83

En la tabla D2 se presenta las constantes de Antoine para los componentes encontrados en la literatura.

Tabla D2. Constantes de Antoine para los componentes encontrados en la literatura.

Sustancia	A	B	C
Ciclohexanol	3.08	777.30	-182.03
Metanol	5.1583	1569.61	-34.84
Ciclohexano	4.1398	1316.55	-35.58
Agua	3.5595	643.74	-198.04

En la tabla D3 se precisan las presiones de saturación de cada componente donde ese indica la ecuación con la cual fue obtenida

Tabla D3. Presiones de Saturación.

Sustancia	P^s [kPa]	Ecuación
Guayacol	283.16	Hoffmann-Florin
Metoxiciclohexanol	237.56	Hoffmann-Florin
Ciclohexanol	633.67	Antoine
Metanol	8787.84	Antoine
Ciclohexano	2751.48	Antoine
Agua	3797.33	Antoine