



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

“MODELADO CINÉTICO DE LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE ANISOL CON CATALIZADORES Ru/TiO₂”

Tesis que presenta:

I. Q. VICTOR MARTINEZ JIMENEZ

Matrícula: 2173802074

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Director de tesis:

Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia

Jurados:

Dr. José Escobar Aguilar (Presidente)

Dr. Julio César García Martínez (Secretario)

Dr. José Felipe Sánchez Minero (Vocal)

Iztapalapa, Ciudad de México, febrero de 2020.

Agradecimientos

A mi madre, que a pesar de la distancia siempre ha estado brindándome el ánimo, la comprensión y la tranquilidad de sus palabras.

Al Dr. José Antonio de los Reyes, por la oportunidad de participar en este proyecto, además de sus enseñanzas, consejos y apoyo.

A mis sinodales por su tiempo y sus aportaciones para con este proyecto.

Al posgrado en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, por darme la oportunidad de formarme y crecer a nivel profesional.

Al CONACYT por la beca recibida.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Catálisis Ambiental e Ingeniería de Reacción: Reyna, Cindy, Edgar, Andrés G. y Omar, por su apoyo, comentarios y aportaciones que fueron muy importantes para la realización de este proyecto y por todos los momentos que hemos compartido.

A mis amigos José, Ignacio y Ángel, por su apoyo y discusiones que me ayudaron a complementar esta tesis.

A Jazmín por su apoyo y motivación que fueron fundamentales para no tirar la toalla en los momentos difíciles de este proyecto.

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio de los efectos de la temperatura, presión de hidrógeno y tiempo de residencia de reacción en la actividad y selectividad en la HDO de anisol con el sistema Ru/TiO₂. Asimismo, se llevó a cabo un análisis cinético de la reacción. El material catalítico se sintetizó usando soporte comercial (TiO₂-P25) y como precursor de rutenio (RuNO(NO₃)₃, con un contenido de 0.5 % en peso de rutenio.

Respecto al tiempo de residencia de la mezcla reactiva con el catalizador, se encontró que la velocidad de reacción incrementa a medida que velocidad másica espacial por hora (WHSV, por sus siglas en inglés) lo hace también. Sin embargo, a partir de WHSV = 14.0 gANISOL /gCAT*h se observó un notorio incremento mucho menor en el valor de la velocidad de reacción y una tendencia a estabilizarse. Este comportamiento fue el mismo a 200, 250 y 300 °C. Las velocidades de reacción obtenidas a 200, 250 y 300 °C tienden a un valor estable, esto último es debido a que al aumentar el WHSV también se aumenta el flujo másico de anisol lo que minimiza los problemas de transferencia externa.

Para el caso de la temperatura, se observó un efecto relevante en la selectividad de la HDO de anisol. Por ejemplo, a 200 °C el producto mayoritario fue el Metoxiciclohexano seguido del ciclohexanol, lo cual sugiere que la hidrogenación del anisol (HYDA) es la ruta favorecida 200 °C. A 250 °C se observaron rendimientos similares para Benceno y Metoxiciclohexano, productos que provienen de la Demetoxilación (DMO) y de HYDA, respectivamente. Por último, a 300 °C solo se observaron Benceno y Ciclohexano, es decir, la DMO es la que predomina. A esta última temperatura, se obtuvo la mayor selectividad hacia productos desoxigenados.

Por lo anterior, el efecto de la presión de hidrógeno se estudió a 300 °C en un intervalo de 30-50 bar. La presión presentó un efecto relevante en la tasa de saturación de dobles enlaces, pero no en la tasa de desoxigenación del anisol. A 30 bar se obtuvo una relación de Ciclohexano/Benceno igual a 1, mientras que a 50 bar la relación aumentó a 3.5.

Finalmente, se propuso un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood para describir la HDO del Anisol. Dicho modelo se ajustó satisfactoriamente con las observaciones experimentales. A partir de los parámetros cinéticos estimados se concluyó que la ruta de

DMO tiene preferencia sobre la ruta de DME y que el paso de conversión del Ciclohexanol a Ciclohexano es el más rápido lo que impacta en una mayor producción de benceno y Ciclohexano, respectivamente.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	7
CAPITULO I.....	10
1. MARCO TEÓRICO	11
1.1. Reacción de Hidrodesoxigenación.....	11
1.1.1 Hidrodesoxigenación de anisol.....	13
1.2. Catalizadores utilizados en la reacción de hidrodesoxigenación.....	15
1.3. Efectos de las condiciones de operación en la HDO de anisol.....	18
1.3.1 Influencia de la temperatura en la HDO de anisol.....	18
1.3.2 Influencia de la presión en la HDO de anisol.....	19
1.3.3 Otros factores que influyen en la HDO de anisol.....	20
1.4. Cinética química.....	21
1.4.1 Cinética de las reacciones de HDO.....	21
1.5. Conclusión del marco teórico.....	24
CAPITULO II.....	25
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	26
2.1. Hipótesis.....	26
2.2. Objetivo general	26
2.3. Objetivos particulares.....	26
CAPITULO III.....	27
3. METODOS EXPERIMENTALES Y TEORICOS.....	28
3.1. Síntesis del catalizador.....	28
3.2. Activación del catalizador.....	28
3.3. Evaluación catalítica en HDO de anisol.....	28
3.4. Cuantificación de productos de reacción.....	30
3.5. Determinación cinética	30
3.5.1 Modelo teórico de dos sitios tipo L-H.....	30
3.5.2 Diseño de experimentos en un reactor diferencial.....	33
3.6. Precauciones experimentales	34
CAPITULO IV.....	35
4. RESULTADOS.....	36
4.1. Termodinámica de la HDO de Anisol.....	36
4.1.1 Efectos teóricos de la temperatura en la HDO de anisol.....	36

4.1.2	Efectos teóricos de la presión en la HDO de anisol.....	38
4.2.	Efecto del WHSV en la HDO de anisol.....	41
4.3.	Efecto de la temperatura de reacción en la HDO de anisol.....	49
4.4.	Efecto de la presión del hidrógeno en la HDO de anisol.....	52
4.5.	Modelo cinético.....	54
4.5.1	Estimación de parámetros en reactor diferencial.....	54
4.5.2	Validación del modelo	56
4.5.3	Hidrogenación del Benceno	58
REFERENCIAS.....		62
APENDICES.....		69
A.1 Derivación de la expresión de velocidad de reacción basado en el Modelo Langmuir-Hinshelwood (Modelo de dos sitios catalíticos).....		69
A.2 Precauciones Experimentales		74

INTRODUCCIÓN

En años recientes, ante el constante incremento de poblacional mundial, la demanda de los combustibles fósiles, productos químicos y la dependencia de la sociedad sobre los recursos no renovables como el petróleo, carbón y gas natural ha ido en aumento [1]. Esta rapidez de consumo de los combustibles fósiles conducirá a su agotamiento en las próximas décadas. Diferentes problemas derivados de la posesión de yacimientos de petróleo, del incremento en las emisiones de los gases de efecto invernadero y de la contaminación ambiental han dado pie a que la humanidad busque nuevas fuentes de energía. Ante estos problemas, los combustibles fósiles pueden ser sustituidos por el uso de análogos renovables de segunda generación. Estos provienen de fuentes no comestibles y lignocelulósicos, como residuos agrícolas o forestales, desechos de madera o de la industria papelera, y parecen ser una alternativa ecológica, sostenible y, en un mediano plazo, económica [2]. Estos productos tienen la ventaja de ser sustentables y más limpios que los derivados a partir de petróleo, ya que sus niveles de nitrógeno y azufre se encuentran por debajo del 1% p/p [2-4]. Adicionalmente, al ser derivados de la biomasa se integran al ciclo del carbono de manera constante [5].

La biomasa está compuesta por polisacáridos como la celulosa y la hemicelulosa, así como por polímeros fenólicos amorfos como la lignina [3, 4, 6]. Dependiendo de la fuente de la que provenga la biomasa está constituida en: celulosa entre 40-80 % en peso, hemicelulosa y lignina entre 15-30 % en peso [6].

En la Figura 1 se esquematizan diferentes procesos termoquímicos mediante los cuales la biomasa se transforma en combustibles o en otros productos [3, 5]. Para la producción de derivados para la petroquímica y combustibles, como el diésel y la gasolina se tienen los procesos de pirólisis, gasificación y licuefacción. Comparativamente para cada caso, en la gasificación se requiere la presencia de oxígeno y mayor temperatura que la pirólisis (> 973 K), mientras que la licuefacción demanda consumo de hidrógeno. En la pirólisis, la biomasa se calienta en ausencia de oxígeno a una temperatura alrededor de 773 K a presión atmosférica y no requiere hidrógeno, permite transformar la energía de la biomasa sólida en un líquido de menor volumen y, por tanto, más manejable para su aprovechamiento [2, 7, 8].

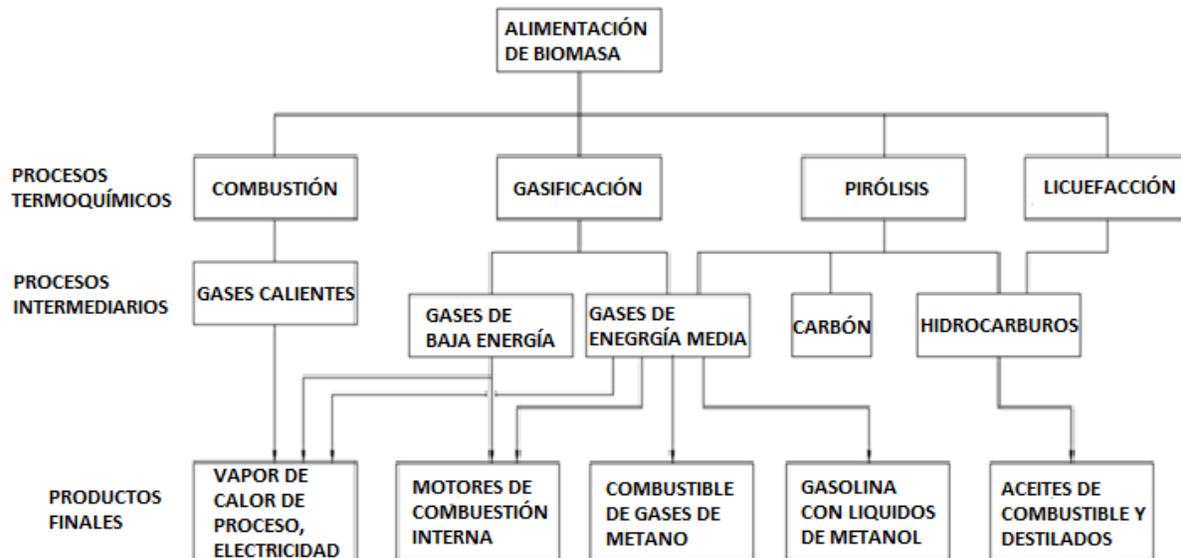


Figura 1. Procesos principales, portadores intermedios y productos finales de la conversión termoquímica de la biomasa [5].

El bioaceite que se obtiene a partir de la pirólisis de la biomasa lignocelulósica tiene alto contenido de oxígeno (~ 40 %) en su composición debido a la presencia de polímeros naturales en estas estructuras se encuentran alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, furanos, azúcares, fenoles, etc. [4]. Los fenoles, cresoles, anisoles y guayacoles son los componentes principales de las cargas de bioaceites (~25 % de su composición) obtenidos de la lignina, la cual es una fracción de la lignocelulosa presente en la biomasa y que se transforma parcialmente durante la pirólisis. La presencia de estos compuestos causa que los bioaceites sean térmicamente inestables y muy polares. Igualmente, provoca que tengan agua disuelta, baja viscosidad, alta densidad y que sean corrosivos [2, 3]. Estas propiedades limitan su uso como biocombustible.

Para el mejoramiento de los bioaceites obtenidos de la pirólisis, existen diferentes métodos como la HDO, entre otros procesos bioquímicos y procesos acuosos. La reacción de HDO tiene la ventaja de usar todo el aceite de la pirólisis mientras que los procesos bioquímicos y acuosos sólo una fracción de éste. Aunado a esto, debido a la infraestructura actual en las plantas de hidrotreamiento, el nivel de producción de derivados para la petroquímica y

combustible y, por lo tanto, el menor costo de inversión, la HDO parece ser el proceso más viable para la producción de combustibles [8].

Recientemente, los estudios sobre HDO de aceites de pirólisis se han incrementado a causa de la creciente necesidad de productos químicos derivados de la biomasa. Sin embargo, actualmente la HDO de bioaceites de pirólisis aún no se emplea industrialmente para producir combustibles renovables. Aun así, la literatura coincide en su potencial, ilustrada mediante estudios en el efecto de la calidad del bioaceite, el efecto de los parámetros del proceso y la optimización de los catalizadores.

Debido a la diversidad de moléculas oxigenadas en los bioaceites, la elección de compuestos modelo que representen los oxigenados en los estudios de HDO es de gran importancia. La molécula modelo permite obtener información concisa sobre el mecanismo de reacción, facilitando el seguimiento analítico y el estudio de los parámetros involucrados entre la reacción y el catalizador [9]. Estos compuestos suelen ser los menos reactivos y no necesariamente los más abundantes.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Reacción de Hidrodesoxigenación

Una de las tecnologías más prometedoras para mejorar los bioaceites de pirólisis es la HDO, que es análoga a los procesos conocidos de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) para la eliminación de azufre y nitrógeno del petróleo crudo en la industria de la refinera, respectivamente. El propósito de la HDO es eliminar el oxígeno en presencia de hidrógeno u otros compuestos donadores de hidrógeno utilizando un catalizador adecuado. Los principales productos de la HDO son compuestos orgánicos (aromáticos y alifáticos saturados e insaturados) y agua. Respecto a las características del proceso, termodinámicamente se favorece a altas presiones de hidrógeno (5-7 MPa) y temperaturas alrededor de 250 a 400 °C, con catalizadores heterogéneos a base de metales en estado sulfuro o reducidos [7, 10]. A las condiciones usuales de HDT, las reacciones de HDO son exotérmicas e irreversibles como muestran los estudios realizados en furanos a 573 K. No obstante, la hidrogenación de los compuestos oxigenados es reversible [11].

Las moléculas que componen al aceite de pirólisis presentan diferentes reactividades dependiendo de su complejidad. Elliott [7] clasificó la reactividad de los grupos oxigenados en función de la temperatura de reacción de compuestos que pudieran estar presentes en las cargas de bioaceite, como se observa en la Tabla 1. 1. Los compuestos más reactivos fueron aldehídos, cetonas y alcoholes alifáticos, reactivos a temperaturas < 573 K. Por otro lado, los menos reactivos son ácidos carboxílicos, fenoles y dibenzofuranos.

Tabla 1. 1. Temperatura de reacción de los grupos oxigenados bajo condiciones de HDO [7].

Temperatura K	Compuestos
473	Aldehídos y cetonas
523	Esteres alifáticos y alcoholes alifáticos
573	Grupos carboxílicos
623	Fenoles
673	dibenzofuranos

Para eliminar la mayor parte de oxígeno posible del bioaceite, así como saturar olefinas para posteriormente mezclarlo con cargas de hidrocarburos, se han sugerido dos etapas: a) estabilización a baja temperatura (200-300 °C) y b) etapa con HDT a alta temperatura (>300°C) [2, 12]. La primera etapa de estabilización a baja temperatura tiene como finalidad remover oxígeno de compuestos como cetonas, alcoholes y saturar olefinas para obtener un aceite menos hidrofílico y producir menos coque. La segunda fase del mejoramiento depende de la calidad de producto de la primera. En esta etapa se desoxigenan los remanentes que se componen principalmente por ácidos carboxílicos, furanos y fenoles, siendo estos últimos los más abundantes. Al disminuir la cantidad de compuestos oxigenados se mejora la estabilidad química, así como las propiedades del líquido para que se utilice como combustible, o en otros productos químicos.

Actualmente, los desafíos claves del proceso de HDO se centran en dos aspectos importantes. Primero, está la compleja composición de los bioaceites [13], el uso de compuestos modelo son un enfoque común en los estudios del proceso HDO. Segundo, el desarrollo de catalizadores duraderos que podrían aplicarse al aceite de pirólisis de diferentes materias primas para mantener una producción durante todo el año.

Aunque se han estudiado varios procesos de HDO de bioaceites, los derivados de éste consisten típicamente en más de 400 compuestos orgánicos diferentes, que complican significativamente el estudio de las actividades catalíticas y vías de reacción del proceso de HDO [12]. En este contexto, es importante seleccionar compuestos modelo que representen a los bioaceites crudos para proporcionar una visión fundamental del proceso de HDO.

La remoción del heteroátomo de oxígeno presente en el bioaceite implica la ruptura de diferentes tipos de enlaces. Furimsky [3] propone que existen cuatro tipos de enlaces con oxígeno: RO-R, RO-AR, R-OH, AR-OH, donde R y AR representan a cualquier radical alifático y un anillo aromático, respectivamente. En la Tabla 1.2 se muestra la cantidad de energía requerida para el rompimiento de cada enlace. Los enlaces que requieren una mayor energía son RO-AR y AR-OH.

Tabla 1.2 Energías de disociación de los enlaces con oxígeno [3].

Enlace	Energía de disociación (kJ/mol)	Molécula
R-OR	339	Éteres Alifáticos
AR-OR	422	Éteres Aromáticos
R-OH	385	Alcoholes alifáticos
AR-OH	468	Alcoholes aromáticos

En el presente estudio, se seleccionó el anisol como compuesto modelo debido a las siguientes razones:

- El anisol tiene la función oxigenada del grupo metoxi (Ar-OCH₃), y al reaccionar, se puede desmetilar y formar fenol, una función fenólica (Ar-OH). Estas dos funciones, la fenólica y el metoxi, son termodinámicamente las más estables dentro de los enlaces con oxígeno existentes en los bioaceites [3], es decir, requieren mayor energía para su disociación. Por consiguiente, son menos reactivos.
- Durante la producción de los bioaceites, especies similares al anisol se forman típicamente por degradación térmica de lignina [14].
- El anisol representa un grupo de compuestos metoxi-sustituídos en los aceites biológicos del proceso de pirólisis de lignina [15].
- La concentración de anisoles en la fase oleosa puede ser tan alta como 25% en peso dependiendo de las condiciones de pirólisis [16, 17].

1.1.1 Hidrodesoxigenación de anisol

Se ha inferido más de una vía para la eliminación de oxígeno en la HDO del anisol. La Figura 1.1 es un esquema reaccional del anisol que han propuesto varios investigadores [18-23]. Los experimentos han conducido a la vinculación de las vías de reacción con funciones específicas del catalizador. Un metal noble como el Pt cataliza la Desmetilación (DME) que da como productos fenol (F) y metano, el F se convierte a benceno (B) mediante la desoxigenación directa (DOD) al romperse el enlace C_{aromático}-OH y posteriormente a ciclohexano (CHA) por la Hidrogenación (HID) del anillo aromático [19-21]. La

Demetoxilación (DMO) del anisol conduce al metanol y a B, posteriormente, a la ruta de hidrogenación (HID) produciendo ciclohexeno (CHE) y CHA [22]. En los catalizadores que incorporan funciones ácidas (como γ -Al₂O₃ como soporte), la transferencia de grupos metilo (MET) es cinéticamente significativa dando lugar a la formación de metil-fenoles [23]. No todas las reacciones involucran la extracción de oxígeno [20]. Asimismo, la hidrogenación del anisol (HYDA) es una vía de reacción que lleva a la formación del metoxiciclohexano (MTCH) que a su vez se puede desmetilar para producir CHA.

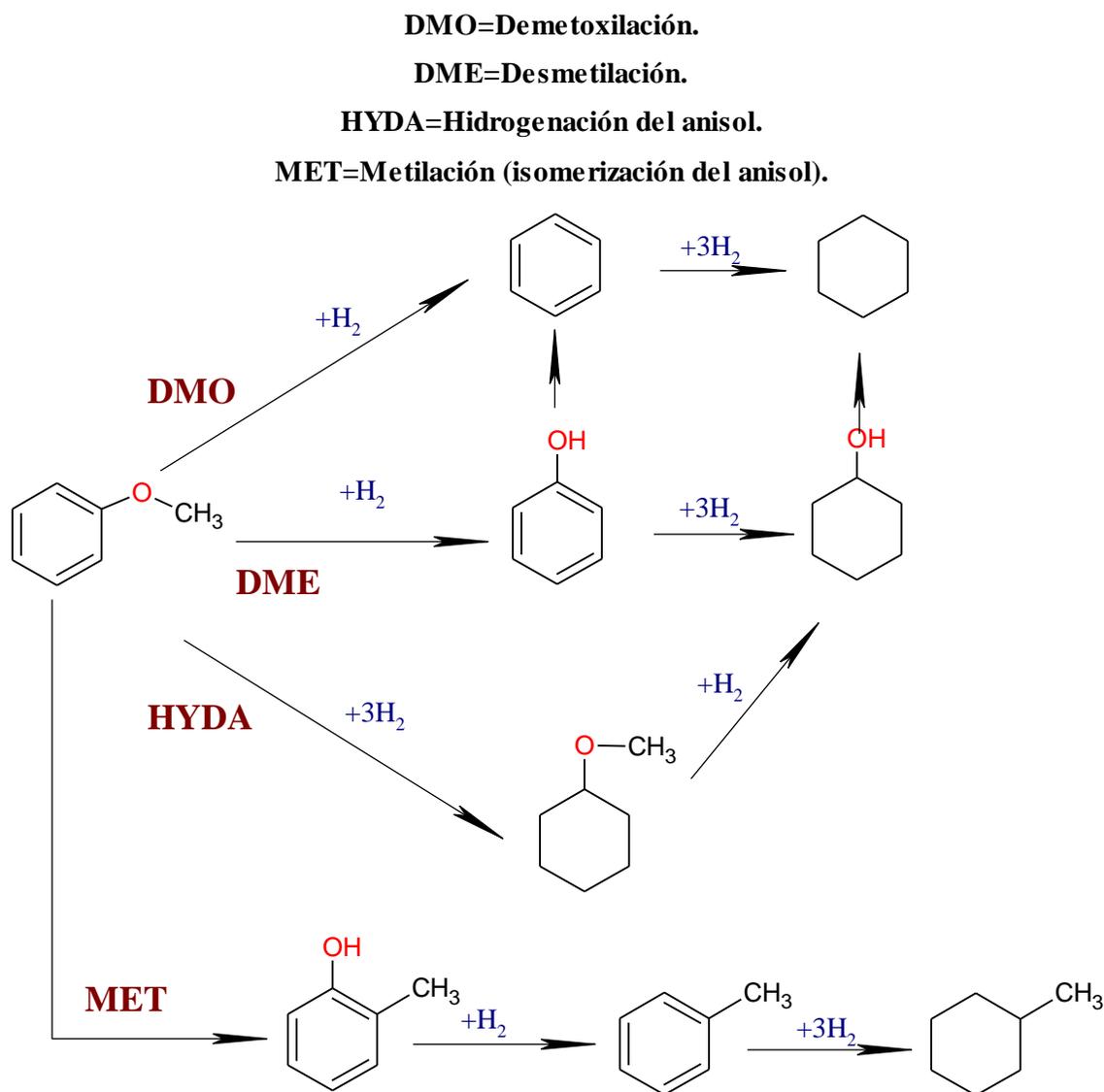


Figura 1.1. Red de reacción que caracteriza la conversión de anisol catalizada por catalizadores de metal soportado ácidos y no-ácidos [18-23].

1.2. Catalizadores utilizados en la reacción de hidrodesoxigenación

Los catalizadores más estudiados en el proceso de HDO han sido los sulfuros de molibdeno soportados en alúmina (por analogía con la HDS), usando como metales promotores Ni o Co, ya que se ha visto que son mucho más activos que en estado óxido [7, 12, 13]. Estos últimos catalizadores tienen un contenido que puede variar dentro los intervalos de 1-4 % p/p de Co o Ni y 8-16 % p/p de Mo [24]. Se ha observado que los catalizadores de NiMoS/Al₂O₃ presentan selectividades hacia la hidrogenación, mientras que los de CoMoS/Al₂O₃ hacia la hidrogenólisis [10, 25]. Estos últimos mostraron un menor consumo de hidrógeno y presentaron 10 % mayor actividad en la HDO de fenol como molécula modelo [25, 26].

A pesar de la actividad y selectividad que presentan estos catalizadores hacia la HDO también se han observado problemas por desactivación e inhibición debido a factores como la falta de regeneración de la fase sulfuro y una alta tendencia a la formación de coque [27, 28]. Esto debido a que en la HDO de bioaceites la cantidad de azufre presente no es suficiente para regenerar la fase activa como lo es la HDT convencional, es necesario tener una fuente apropiada para mantener sulfurados los catalizadores [28].

Dentro de los trabajos realizados en la HDO con catalizadores en estado sulfuro se han utilizado como fuentes de azufre al H₂S y CS₂. Sin embargo, tanto Şenol et al. [25] y Tavizón-Pozos et al. [29] reportan que la adición del agente sulfurante modifica la distribución de los productos, el grado de saturación de los hidrocarburos y puede formar trazas de compuestos azufrados que contaminan el bioaceite. Ante esto, estudios recientes han enfocado la atención en la búsqueda de nuevas fases activas y soportes que no requieran la adición de compuestos azufrados, que presenten una alta selectividad hacia compuestos desoxigenados y que no promuevan la desactivación por coque.

Los catalizadores a base de metales de transición soportados han surgido como una alternativa viable. Metales como el Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Rh, Pt y Ir han mostrado actividad en la HDO. Es generalmente aceptado que los metales favorecen la hidrogenación de los compuestos insaturados. Igualmente, la adsorción de los compuestos oxigenados puede tener lugar en el metal o en la interface metal-soporte [30].

Recientemente, hay más investigación centrada en la HDO de bioaceites catalizada por metales nobles. Wildschut et al. [31, 32] estudiaron la actividad de Ru/C, Pd/C y Pt/C frente a catalizadores convencionales NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ en la HDO de bioaceites en un reactor por lotes a 200 bar y 350 °C, concluyó que el Ru/C y Pd/C eran buenos candidatos para la reacción, ya que mostraron un mayor grado de desoxigenación frente a NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃. En particular, los catalizadores de Ru mostraron un rendimiento global de 3 veces mayor que NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.

Mortensen et al. [33] evaluaron distintos tipos de catalizadores soportados para la HDO de fenol, de los cuales destacaron los catalizadores de metales nobles reducidos soportados en carbón activado (Ru/C, Pd/C, y Pt/C). La HDO ocurrió de manera más favorable sobre Ru/C ya que el rendimiento hacia CHANO fue de 52% comparado con 1 y 11% obtenido en Pt/C y Pd/C, respectivamente.

A pesar del mayor costo en comparación con los catalizadores de sulfuro convencionales, los metales nobles tienen un gran potencial para facilitar la reacción de HDO al tener mayor actividad en condiciones de funcionamiento moderadas y un diseño de catalizador más flexible [34]. Además, no se requiere azufre para la activación del catalizador [15, 3].

Además de la fase activa, es necesario considerar otros factores que influyen en el desempeño de un catalizador. Uno de los factores a considerar es la elección del soporte. El rol de este material es fundamental en la dispersión del metal. Para la reacción de HDO, deben considerarse la tolerancia al agua, la acidez superficial e interacción metal-soporte. En la literatura, existen diversos estudios sobre el efecto del soporte además de alúmina como: C, SiO₂, ZrO₂, CeO₂ y TiO₂ [30, 36-38].

Yang et al. [36] investigaron la influencia de soportes como: SBA-15, Al-SBA-15, γ -Al₂O₃, TiO₂ y CeO₂ en la selectividad de la HDO de anisol con series de Ni. Los resultados indican que catalizadores de Ni soportados en metales reducidos como TiO₂ y CeO₂ presentan mayor selectividad hacia la formación de compuestos aromáticos desoxigenados, lo que se traduce en un menor consumo de hidrógeno, mientras que los otros soportes mostraron alta selectividad hacia compuestos intermediarios aun oxigenados.

Por su parte, Newman et al. [30] evaluaron en la HDO de fenol, catalizadores de Ru soportado en C, SiO₂, TiO₂ y Al₂O₃. El catalizador Ru/TiO₂ presentó una mayor conversión de fenol (12%) comparado con 10% que se obtuvo con los otros catalizadores, también mostró una mayor selectividad hacia productos desoxigenados (B, CHANO y CHENO), 86% comparado con 64% para Ru/C y 46% para Ru/SiO₂. Explicaron, que la actividad de TiO₂ se debe a que existe una mejor difusión del H₂ disociado por las partículas de Ru dispersas en el soporte (efecto spillover), reduciendo los cationes de Ti⁴⁺ a Ti³⁺. Estos sitios Ti³⁺ se comportaron como ácidos de Lewis y favorecieron la hidrogenólisis del enlace C-OH.

Boonyasuwat et al. [37] probaron Ru soportado en C, SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂ en la HDO de guayacol, observaron un efecto relevante del soporte sobre la actividad y selectividad de los productos. También reportaron que el orden de actividad de los catalizadores fue Ru/TiO₂>Ru/C>Ru/Al₂O₃>Ru/SiO₂. La actividad de Ru/TiO₂ resultó ser mayor que Ru/C y Ru/Al₂O₃, a pesar de que tiene área específica menor. Los autores atribuyeron este comportamiento a la capacidad del rutenio de disociar el hidrógeno, que combinado con la naturaleza reducible de TiO₂ crea defectos en el soporte que favorecieron la adsorción de la molécula oxigenada.

Valdés-Martínez et al. [38] evaluaron el efecto del soporte en la HDO de fenol para catalizadores Ru soportado en Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂. Encontraron que el catalizador de Ru/TiO₂ mostró una actividad aproximada de dos veces mayor que Ru/Al₂O₃ y cinco veces mayor comparado con Ru/ZrO₂. La alta actividad de este catalizador se lo atribuyeron a la combinación de un sitio metálico con un grupo hidroxilo, que es un sitio ácido Bronsted, en la superficie del soporte (TiO₂).

Considerando la actividad elevada en HDO y selectividad hacia productos relevantes como el benceno, el sistema Ru/TiO₂ requiere optimizarse para mejorar su potencial como catalizador en HDO. Los aspectos posibles para mejorar incluyen el consumo de hidrógeno requerido en la reacción y selectividad controlada hacia productos de interés [39]. Esto puede lograrse mediante el conocimiento más preciso de la cinética de la reacción de HDO de anisol así como de las condiciones en las que se desarrolla el proceso [35, 40-45]. Estos últimos aspectos se abordarán en las siguientes secciones.

1.3. Efectos de las condiciones de operación en la HDO de anisol

1.3.1 Influencia de la temperatura en la HDO de anisol

De forma generalizada, las reacciones de HDO se llevan a cabo a temperaturas entre 250-400 °C [7,10]. Las reacciones son exotérmicas y los cálculos de equilibrio predicen una conversión completa de compuestos modelo a temperaturas por encima de 200 °C, parece que la elección de la temperatura de operación debe estar basada principalmente en aspectos cinéticos. Mas adelante, se presentará un análisis termodinámico de las rutas primarias individuales involucradas en la HDO de anisol, resaltando el favorecimiento de una u otra ruta en función de la temperatura.

Otyuskaya et al. [23] investigaron la HDO de anisol sobre un catalizador CoMo/Al₂O₃ en una reacción en fase gaseosa a temperaturas que oscilan entre 275 y 350 °C, una presión total de 0.5 MPa de H₂(~5 atm). El catalizador exhibió principalmente la ruta de DME de anisol favoreciendo la formación de F, posteriormente, el F se metiló y se convirtió a cresol (CRE) las rutas de HID y DMO fueron casi nulas. El CRE se formó principalmente a partir de la metilación de F en lugar de la isomerización del anisol que ocurre a una velocidad que es varios órdenes de magnitud más lenta que la de las otras reacciones consideradas.

Ghampson et al. [46] estudiaron la influencia de la temperatura (250-325 °C) en la HDO de anisol con catalizadores Re-MoOx/TiO₂ a 50 bar. Los resultados mostraron una variación significativa de productos. A 300 °C la velocidad de reacción de la ruta DMO con respecto a las rutas de DME y MET son de 8 y 20 veces más grande, respectivamente, mientras que a 250 °C las mismas relaciones son de 2 y 3. Destaca que a 325 °C la aparición de compuestos como fenoles y dimetil-fenoles (compuestos oxigenados) se vuelve relevante. La velocidad de reacción inicial a 325 °C fue de 8 veces la calculada a 250 °C.

Phan y Ko [47] investigaron la conversión catalítica de anisol en un reactor por lotes con catalizadores de Ru/TiO₂. Al variar temperatura de reacción en un intervalo de 200-350 °C y presión de hidrogeno de 10 bar, encontraron que la ruta de HID predominó a 200 °C dando como producto principal el MTCH. A altas temperaturas la formación de B fue significativa y predominante (ruta DMO), siendo 300 °C la temperatura que favorece la formación del B (80% del total de anisol convertido).

Li et al. [48] estudió el efecto de la temperatura en la selectividad de la HDO de anisol usando catalizadores NiP/SiO₂ en un rango de 250-400 °C y 15 bar, encontró que, a 250 °C, la conversión de anisol fue del 21 % y los principales productos fueron CHA y MTCH (productos de hidrogenación). Cuando la temperatura aumentó a 400 °C, la conversión fue del 100%, el CHA aumentó aún más, lo que derivó en una disminución en el MTCH. La selectividad de B aumentó de manera prominente del 5.8% al 60.6%, lo que indica que una temperatura alta favorece la desoxigenación para generar una gran cantidad de benceno para el HDO de anisol.

En resumen, temperaturas altas (300-400 °C) favorecieron la ruta de DMO. Sin embargo, la selectividad no solo depende de la temperatura pues a medida que haya una mayor disponibilidad de H₂ (presión alta) la HID se verá más favorecida.

1.3.2 Influencia de la presión en la HDO de anisol

Como se ha dicho antes, uno de los grandes retos de la HDO es disminuir el consumo de hidrógeno por el gasto económico que esto implica. Es por ello, por lo que algunos trabajos sobre HDO van enfocados a trabajar con condiciones de baja presión. La producción de aromáticos como el benceno (ruta DMO) puede ser relevante industrialmente.

Phan et al. [49] investigaron la conversión catalítica de anisol en un reactor batch con Ru/TiO₂. Al variar la presión de hidrógeno en un intervalo de 5-30 bar y 200°C, se encontró que entre 5-15 bar se favoreció la formación de benceno (menor consumo de hidrógeno) mientras que a mayor presión de hidrogeno (25-30 bar) se favoreció la formación de CHA y MTCH (producto de la hidrogenación del anillo aromático). La conversión también se vio afectada, a 5 y 30 bar los valores fueron de 38 y 100%, respectivamente.

Ghampson et al. [46] estudiaron la influencia de la presión de hidrógeno (30-60 bar) en la HDO de anisol con Re-MoOx/TiO₂ a 300°C. Estos autores observaron que a presiones más bajas (30-35) de H₂, el F fue el producto predominante. La selectividad hacia F disminuyó de 65 a 26 % al aumentar la presión de H₂, mientras que la de B aumentó de 7 a 56%. Esto podría tomarse como una DME que se disminuye a expensas de la DMO. Aunque es bien sabido que la presión alta de H₂ [49] tiende a favorecer la hidrogenación del anillo aromático

sobre la desoxigenación directa, no se detectó MTCH dentro del rango de presión de H₂ estudiado. Esto último se lo atribuyen a la fuerte unidad de reducción entre Re y óxido de Mo para la ruptura del enlace C-O.

Li et al. [48] también estudiaron el efecto de la presión en la selectividad de la HDO de anisol en un rango de 1-20 bar y 400°C. Encontraron que a una presión de 1 bar se favorecían las rutas DMO y DME, siendo HID casi nula, mientras que a presiones cercanas a 20 bar predominaba la ruta HID. Dichos resultados los atribuyeron a la disponibilidad del hidrógeno en cada caso. Observaron, además, que presiones arriba de 5 bar la conversión de anisol siempre alcanzaba el 100 %.

El estudio de la influencia de la presión permitirá dilucidar la predominancia de una ruta de reacción sobre las demás, el entendimiento de los sitios catalíticos. A pesar de que existen estudios sobre el efecto de la presión, falta investigación enfocada a sistemas que operen en régimen continuo y estudios sobre el tiempo de contacto entre la mezcla reactiva, el catalizador y el hidrógeno. Con el fin de optimizar el consumo de hidrógeno y la formación de productos de interés se pretende, en este trabajo, evaluar el efecto de la presión de hidrógeno combinado con el tiempo de residencia en un reactor que opere en régimen continuo.

1.3.3 Otros factores que influyen en la HDO de anisol

Existen otros factores que pueden influir en la HDO de anisol. Por ejemplo, la relación $g_{\text{Anisol}}/g_{\text{CAT}}$ posee un impacto relevante en el valor de la velocidad de reacción como lo muestran diferentes trabajos reportados en la literatura [46,47,59]. Para el caso de un reactor que opera por lotes, esta relación se modifica generalmente cambiando la concentración inicial de anisol, mientras que, para un reactor en continuo, se altera el flujo molar de anisol alimentado.

Ghampson et al. [46] estudiaron la influencia de la concentración de anisol (0.18-0.38 M) en la HDO de anisol con Re-MoO_x/TiO₂ a 300°C y 50 bar en un reactor por lotes, observaron un máximo del valor de la velocidad de reacción con una concentración inicial de 0.282 M, siendo este valor cerca de 2.5 veces la estimada con una concentración inicial de 0.18 M y

2.0 veces a la estimada con una concentración inicial de 0.38 M. Propusieron que la presencia de especies Re^{4+} y Mo^{5+} (observadas por XPS) y H_xReO_3 (observadas por RDX) en el catalizador $\text{Re-MoO}_x/\text{TiO}_2$ indica la presencia de sitios coordinados insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) necesarios para el mecanismo impulsado por la vacante de oxígeno [61]. Estos sitios tienen una fuerte afinidad por el oxígeno del anisol que el hidrógeno reactivo y, por lo tanto, un aumento en la concentración de anisol conducirá a una mayor interacción entre O y los sitios activos. Posteriormente, esto aumentará la cobertura de la superficie por anisol a expensas de la adsorción de hidrógeno provocando que se reduzca la actividad por la no adsorción de hidrógeno.

1.4. Cinética química

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad con que ocurre una reacción química, considerando los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Este estudio es de primordial importancia pues una reacción puede ser termodinámicamente favorable pero su velocidad tan baja que, para fines prácticos, no ocurre.

1.4.1 Cinética de las reacciones de HDO

Debido a la complejidad y variabilidad de las estructuras de los compuestos en los bioaceites y las variaciones en los pesos moleculares y la concentración, se dispone de poca información cuantitativa que caracterice la cinética de los bioaceites. En el proceso de HDO, el oxígeno se puede eliminar como CO_2 , CO , H_2O y otros compuestos, por una variedad de reacciones. Hay poca información disponible para resolver las reacciones y caracterizar sus velocidades de reacción por separado. La mayoría de los datos cinéticos disponibles caracterizan las reacciones de compuestos individuales que contienen oxígeno en presencia de H_2 . Varios investigadores han representado sus datos en términos de reacciones pseudo-primer orden en el compuesto que contiene oxígeno [21, 51-56].

Massoth et al. [53] utilizaron expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood para representar la cinética de HDO de fenoles metil-sustituidos catalizados por $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un microrreactor de flujo a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y presión parcial de 28.5 bar H_2 . Las ecuaciones consideran la adsorción de los reactivos orgánicos en los sitios catalíticos y de las reacciones competitivas de desoxigenación e hidrogenación; no tienen en cuenta la adsorción de hidrógeno o productos y no distinguen entre la adsorción de reactivos en diferentes sitios catalíticos para la desoxigenación directa y la hidrogenación, proponen un modelo de un solo sitio.

Nie y Resasco [57] utilizaron expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood para representar la cinética de HDO de cresoles catalizados por Pt/SiO_2 en un reactor de flujo a 573 K y presión atmosférica utilizando H_2 . En las ecuaciones se consideraron la adsorción de los reactivos y productos en los sitios catalíticos y de las reacciones competitivas de desoxigenación, tautomerización del cresol a ciclohexano y ciclohexanol e hidrogenación; tienen en cuenta la adsorción de hidrógeno en un segundo sitio catalítico y este no compete con la adsorción de reactivos y productos, proponen un modelo de dos sitios catalíticos. Para determinar los parámetros cinéticos y de adsorción se operó el reactor en modo diferencial, alimentaron de forma individual cada uno de los compuestos de tal forma que se despreciara la adsorción de los productos.

A pesar de esto, son muy pocos los trabajos que reportan determinaciones cuantitativas detalladas de la cinética de reacciones de HDO. Existe pues, una necesidad de más investigación en esta dirección, con los beneficios esperados como indicaciones cuantitativas de las fuerzas relativas de adsorción de los diversos reactivos y productos en diversos catalizadores, comparaciones de las reactividades de diversos compuestos con diversos catalizadores. Dichos resultados ayudarían a dilucidar constantes de adsorción y reacción competitivas en HDO catalítica y conducirán a ecuaciones correspondientes a las formas de Langmuir-Hinshelwood. Es importante resaltar que el análisis cinético se debe realizar bajo condiciones de operación donde exista un régimen de solo control por reacción, sin problemas de transferencia interna o externa de masa.

El conocimiento de la velocidad de una reacción catalítica y su selectividad en función de las condiciones del proceso y las concentraciones de reactivo es esencial para la aplicación del catalizador en un reactor comercial. Más específicamente, la cinética de la reacción se

requiere en forma de una expresión de velocidad matemática que se puede usar para traducir de manera confiable datos de laboratorio y escala piloto en el diseño de una unidad de escala comercial. Esa velocidad o expresión cinética indica cómo la velocidad de reacción varía con las condiciones del proceso, como la temperatura, la presión y la composición, y preferiblemente también con una medida de la concentración volumétrica de los sitios catalíticos [62]. La importancia de la cinética de una reacción es que la velocidad y la selectividad de una reacción determinan el tamaño del reactor catalítico para una velocidad de producción global dada. Sin un medio confiable para predecir la velocidad de reacción, el diseño del reactor podría ser altamente especulativo [62].

1.5. Conclusión del marco teórico

En el presente estudio, se seleccionó el anisol como compuesto modelo debido a que tiene la función oxigenada del grupo metoxi (Ar-OCH₃), y al reaccionar, se puede desmetilar y formar fenol, una función fenólica (Ar-OH). Estas dos funciones, la fenólica y el metoxi, son termoquímicamente las más estables dentro de los enlaces con oxígeno existentes en los bioaceites [3], es decir, requieren mayor energía para su disociación. Por consiguiente, son menos reactivos.

Existe una marcada superioridad en la actividad y selectividad de catalizadores a base de metales nobles como el Ru y del soporte TiO₂ en la de HDO. Sin embargo, aún es necesario analizar con detalle condiciones de reacción, mecanismos y factores que influyen en el desempeño del catalizador para poderlo considerar como un potencial catalizador para la reacción de HDO. Los aspectos posibles para mejorar incluyen el consumo de hidrógeno requerido en la reacción y selectividad controlada hacia productos de interés [39]. Esto puede lograrse mediante el conocimiento más preciso de la cinética de la reacción de HDO de anisol, así como de las condiciones en las que se desarrolla el proceso [35, 40-45].

Sería valioso explorar un amplio rango de condiciones de reacción, especialmente presión, ya que se sabe poco acerca de cómo la presión parcial de H₂ afecta el rendimiento del catalizador. Las investigaciones del mecanismo de reacción ayudarían en la comprensión de los parámetros de adsorción y de los sitios activos del catalizador. La cinética de HDO también sería útil para proporcionar un marco cuantitativo para interpretar datos y dilucidar los mecanismos de reacción. El conocimiento de la velocidad de una reacción catalítica y su selectividad en función de las condiciones del proceso y las concentraciones de reactivo es esencial para la aplicación del catalizador en un reactor comercial. Más específicamente, la cinética de la reacción se requiere en forma de una expresión de velocidad matemática que se puede usar para traducir de manera confiable datos de laboratorio y escala piloto en el diseño de una unidad de escala comercial [62].

CAPITULO II

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

Es posible obtener una selectividad controlada hacia la producción de aromáticos desoxigenados a partir de un aumento en la temperatura, disminución de la presión de hidrógeno y mediante un conocimiento de los parámetros cinéticos y de adsorción en la HDO de anisol utilizando catalizadores Ru/TiO₂.

2.2. Objetivo general

Desarrollar un modelo cinético con base en un estudio de las condiciones de operación en la HDO del anisol con catalizadores Ru/TiO₂ y correlacionar la influencia de estas en el desempeño del catalizador.

2.3. Objetivos particulares

- Estudiar la influencia del tiempo de residencia en la actividad y selectividad en la HDO de anisol.
- Estudiar la influencia de la temperatura en la actividad y selectividad en la HDO de anisol.
- Estudiar la influencia de la presión en la actividad y selectividad en la HDO de anisol.
- Desarrollar un modelo cinético que describa la HDO del anisol.
- Correlacionar la selectividad y rendimientos del catalizador Ru/TiO₂ en la HDO de anisol con los parámetros cinéticos obtenidos.

CAPITULO III

3. METODOS EXPERIMENTALES Y TEORICOS

En este capítulo se describen el equipo de reacción, la metodología utilizada para la síntesis de los catalizadores y la actividad catalítica, además, el análisis de los productos de reacción de la HDO de anisol.

3.1. Síntesis del catalizador

El catalizador a base de Ru se preparó mediante el método de impregnación incipiente del metal en el soporte comercial de TiO_2 (diámetro de partícula $d_p = 20$ nm). Una solución acuosa de Nitrosil Nitrato de Rutenio (III) (Sigma-Aldrich) fue adicionada al soporte (previamente secado a 120 °C por 24 h) para obtener una carga de metal nominal del 0.5% m/m. Después de la impregnación, el catalizador se secó a 120 °C durante 24 h.

3.2. Activación del catalizador

El catalizador Ru/TiO₂ se activó de manera in-situ en un reactor tubular de acero inoxidable de lecho empacado ($d_i=0.6$ cm y $h=28$ cm) con una corriente de 100 mL/min de H_2 . El catalizador se activó a presión atmosférica con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar los 350 °C, en donde se mantuvo durante 3 h. Posteriormente, se dejó enfriar con el mismo flujo hasta temperatura ambiente y se mantuvo en atmósfera de H_2 hasta la reacción para evitar la oxidación del catalizador.

3.3. Evaluación catalítica en HDO de anisol

La actividad catalítica se evaluó en la reacción de HDO de Anisol. La reacción se llevó a cabo en el mismo reactor que la activación con flujo de H_2 (figura 3.1). La mezcla reactiva consistió en 0.2 mol/L (≈ 4100 ppm oxígeno) de Anisol [A: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$: 99 %], n-dodecano (0.2 M) [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$; >99%] como estándar interno, disueltos en n-hexadecano [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$; >99 %] como solvente, y una carga de 50 mg de catalizador (CAT). Previo a la evaluación catalítica, el sistema de reacción se calentó y estabilizó en una atmósfera de H_2 .

El efecto de tiempo de residencia de la mezcla reactiva en el reactor ($WHSV \approx 1.0-20.0 \text{ g}_{\text{anisol}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) fue evaluada a temperaturas de 200, 250 y 300 °C bajo una presión de H_2 de 40 bar.

El efecto de la temperatura de reacción (200-300 °C) se determinó bajo una presión de H_2 de 40 bar y un $WHSV$ de $15.3 \text{ g}_{\text{anisol}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. El tiempo de reacción para cada temperatura evaluada fue de 4h (se alcanza el estado pseudo-estacionario).

El efecto de la presión de H_2 (30-50 bar) se evaluó a una temperatura de 300 °C y un $WHSV$ de $15.3 \text{ g}_{\text{anisol}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. El tiempo de reacción para cada temperatura evaluada fue de 4h (se alcanza el estado pseudo-estacionario).

La actividad catalítica se expresa en términos de la velocidad de reacción definida en: moles de anisol convertidos por gramo de catalizador y por segundo de reacción [$\text{molA} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$].

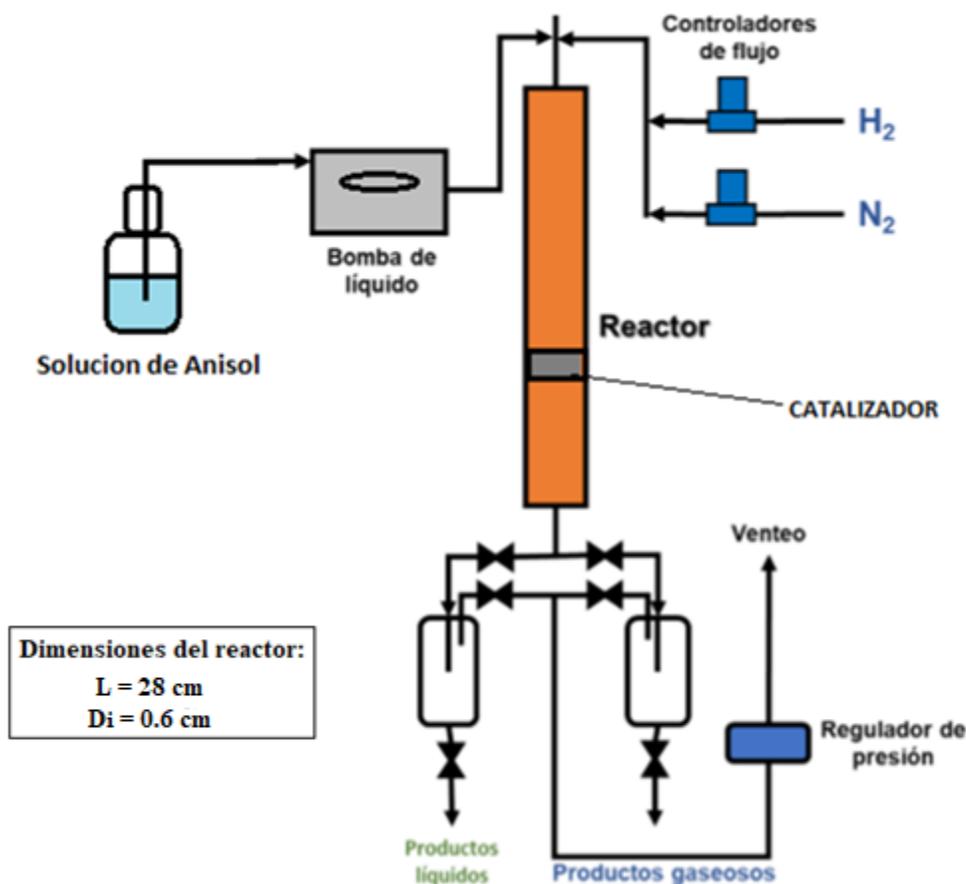


Figura 3.1. Esquema del reactor.

3.4. Cuantificación de productos de reacción

Los productos resultantes se analizaron usando un cromatógrafo de gases AGILENT TECHNOLOGIES 7890 A, equipado con detector de ionización de flama (FID) y una columna AGILENT J&W GC COLUMNS CP-Sil 5 CB de 60 m x 0.32 mm x 1.0 μm. Con este equipo se detectaron los cambios de áreas, que se pueden traducir en concentraciones de los productos observados: B, CHA, CHE, Ciclohexanol (CHOL), MTCH, F, o-Cresol (CRE), Tolueno (T) y Metilciclohexano (MCH). La conversión total de HDO se calculó a partir de la aparición de productos y se consideró la producción de B y T como la selectividad a la ruta de desoxigenación directa (DOD) mientras que la producción de CHOL, CHA, CHE, MCH y MTCH representaron las rutas de hidrogenación (HID). La conversión (X_A) se calculó con la suma productos (P) en las diferentes moléculas empleadas:

$$X_A = \frac{\sum n_P}{n_A + \sum n_P} \quad (3.1)$$

Y el rendimiento (y_i) de cada producto como:

$$Y_i = \frac{n_i}{n_A + \sum n_P} \quad (3.2)$$

3.5. Determinación cinética

3.5.1 Modelo teórico de dos sitios tipo L-H

Se derivó una expresión de velocidad basado en el modelo convencional de Langmuir-Hinshelwood (ver apéndice A.1) a partir de red de reacción propuesta en este proyecto con los siguientes supuestos:

- i. La adsorción molecular competitiva del anisol y de cada uno de los productos de la red de reacción (ver figura 3.2) ocurren en el mismo sitio catalítico.
- ii. Inhibición por adsorción de agua (H₂O) y metanol (CH₃OH) despreciable, como mostraron Nie y Resasco [47].
- iii. El hidrógeno se adsorbe disociativamente en el metal [60], pero no compite por los mismos sitios donde se adsorben las moléculas de anisol y/o productos de reacción. Como resultado, la adsorción de hidrógeno puede ser considerada como una

adsorción independiente en diferente sitio (S_1 y S_2) como se resume en la secuencia de pasos elementales presentados en la tabla A1.1 a partir de la red de reacción de anisol propuesto (figura 3.2).

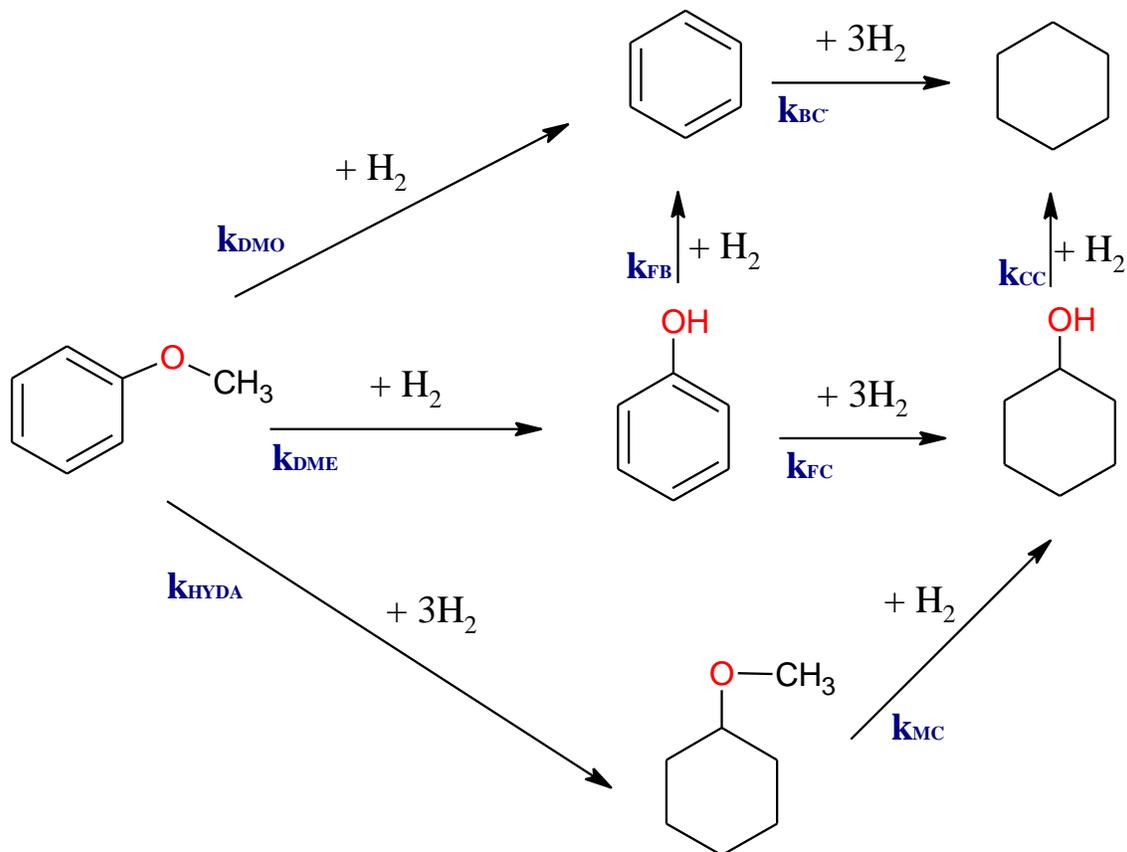


Figura 3.2. Propuesta de red de reacción de conversión de anisol catalizada por Ru/TiO₂ (T=200-300°C, P=30-50 bar).

Se desarrollo una expresión general tomando en cuenta las reacciones presentadas en la tabla A1.1 bajo los supuestos mencionados anteriormente aplicados a la red de reacción del anisol propuesto en este proyecto (figura 3.2).

Tabla A1.1. Secuencia de pasos elementales para la conversión de anisol sobre Ru / TiO₂.

Adsorción/desorción	Reacciones
$A + S_1 \xrightleftharpoons{K_A} A - S_1$	$A - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{DMO}} B - S_1 + CH_3OH + 2S_2$
$B + S_1 \xrightleftharpoons{K_B} B - S_1$	$A - S_1 + 6H - S_2 \xrightarrow{k_{HYDA}} MTCH - S_1 + 6S_2$
$CHA + S_1 \xrightleftharpoons{K_{CHA}} CHA - S_1$	$A - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{DME}} F - S_1 + H_2O + 2S_2$
$MTCH + S_1 \xrightleftharpoons{K_{MTCH}} MTCH - S_1$	$B - S_1 + 6H - S_2 \xrightarrow{k_{BC}} CHA - S_1 + 4S_2$
$CHOL + S_1 \xrightleftharpoons{K_{CHOL}} CHOL - S_1$	$MTCH - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{MC}} CHOL - S_1 + CH_4 + 2S_2$
$F + S_1 \xrightleftharpoons{K_F} F - S_1$	$CHOL - S_1 \xrightarrow{k_{CC}} CHA - S_1 + H_2O$
	$F - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{FB}} B - S_1 + H_2O + 2S_2$
	$F - S_1 + 6H - S_2 \xrightarrow{k_{FC}} CHOL - S_1 + 6S_2$
$H_2 + 2S_2 \xrightleftharpoons{K_{H_2}} 2H - S_2$	

La expresión de velocidad para el anisol (ver Anexo A.1) derivada es:

$$r_A = \left(\frac{k'_A K_A C_A}{1 + \sum K_i C_i} \right) \left(\frac{\sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \right) \quad (3.3)$$

Donde: $i = A, B, CHA, MTCH, CHOL, F$

Dado que la concentración de hidrógeno es superior a la cantidad consumida, ésta permanece constante a lo largo de todo el reactor, por lo tanto, el último término de la ecuación anterior es una constante que puede ser sustituida por k_A dando:

$$r_A = \frac{k_A K_A C_A}{1 + \sum K_i C_i} \quad , \quad k_A = k'_A \left(\frac{\sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \right) \quad (3.4)$$

Donde: $i = A, B, CHA, MTCH, CHOL, F$

Considerando el estado de pseudo-equilibrio y tomando en cuenta que la concentración de hidrógeno en el reactor es constante y se encuentra en exceso, se puede plantear una ecuación del tipo (3.4) para cada uno de los compuestos involucrados considerando sus reacciones correspondientes:

$$r_A = \frac{d(C_A)}{d(h)} = -(k_{DMO} + k_{DME} + k_{HYDA})K_A C_A [S] \quad (3.5)$$

$$r_B = \frac{d(C_B)}{d(h)} = (k_{DMO}K_A C_A + k_{FB}K_A C_A - k_{BC}K_B C_B)[S] \quad (3.6)$$

$$r_F = \frac{d(C_F)}{d(h)} = (k_{DME}K_A C_A - k_{FB}K_F C_F - k_{FC}K_F C_F)[S] \quad (3.7)$$

$$r_{MTCH} = \frac{d(C_{MTCH})}{d(h)} = (k_{HYDA}K_A C_A - k_{MC}K_{MTCH}C_{MTCH})[S] \quad (3.8)$$

$$r_{CHOL} = \frac{d(C_{CHOL})}{d(h)} = (k_{FC}K_F C_F + k_{MC}K_{MTCH}C_{MTCH} - k_{CC}K_{CHOL}C_{CHOL})[S] \quad (3.9)$$

$$r_{CHA} = \frac{d(C_{CHA})}{d(h)} = (k_{BC}K_B C_B + k_{CC}K_{CHOL}C_{CHOL})[S] \quad (3.10)$$

Donde:

$$h = f(WHSV)$$

$$[S] = \frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_F C_F + K_{MTCH} C_{MTCH} + K_{CHOL} C_{CHOL} + K_{CHA} C_{CHA}} \quad (3.11)$$

3.5.2 Diseño de experimentos en un reactor diferencial

Para obtener parámetros de ajuste significativos, se realizarán mediciones independientes en un reactor que opere en conversiones diferenciales, lo que permite simplificar la expresión de velocidad 3.4 ignorando los términos de adsorción para los productos y así obtener parámetros del reactivo. Bajo condiciones de conversión diferenciales para cualquier reactivo i la ecuación 3.4 se reduce a:

$$r_i = \frac{k_i K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (3.12)$$

Que se puede reorganizar en la siguiente expresión lineal:

$$\frac{1}{r_i} = \left(\frac{1}{k_i K_i} \right) \frac{1}{C_i} + \frac{1}{k_i} \quad (3.13)$$

Al graficar $\frac{1}{r_i}$ vs $\frac{1}{C_i}$, la constante de adsorción K_i de cualquier reactivo se puede obtener de la relación de la intersección $\frac{1}{k_i}$ y la pendiente $\frac{1}{k_i K_i}$ [57]. Aquí, de nuevo, el término de H_2 se agrupa en la constante K y no afecta el cálculo de K_i .

La velocidad de reacción para el reactivo i se calculó con base en la siguiente ecuación:

$$r_i = \frac{C_{i0} Q}{w} x_i \quad (3.14)$$

Donde Q es el flujo volumétrico alimentado, C_{i0} la concentración inicial del reactivo i , x_i la conversión alcanzada y w la masa de catalizador.

3.6. Precauciones experimentales

Con el fin de identificar correctamente los productos de reacción de la HDO de anisol en la fase de análisis se decidió muestrear los productos de reacción posibles en la reacción entre el catalizador y los solventes utilizados. Para ello, se hizo reaccionar hexadecano y dodecano, por separado, con el catalizador Ru/TiO₂. La carga de rutenio usado en estas reacciones fue del 1.5 % w/w ya que, como concluyó Ríos Escobedo [59], una carga de 1.5 % w/w tiene un efecto negativo en el crackeo del solvente (hexadecano) comparado con una carga de 0.5 % w/w. Las reacciones entre los solventes y el catalizador se realizaron a 300 °C, 40 bar y WHSV de 4.0 g_{ANISOL} / g_{CAT}*h.

Los resultados de estas precauciones experimentales se muestran en el apéndice A.2 de este trabajo.

CAPITULO IV

4. RESULTADOS

4.1. Termodinámica de la HDO de Anisol

4.1.1 Efectos teóricos de la temperatura en la HDO de anisol

Considerando sólo las 4 vías primarias individuales de la reacción de HDO de anisol mostradas en la figura 4.1 que son las cuatro reacciones primarias de la HDO de anisol.

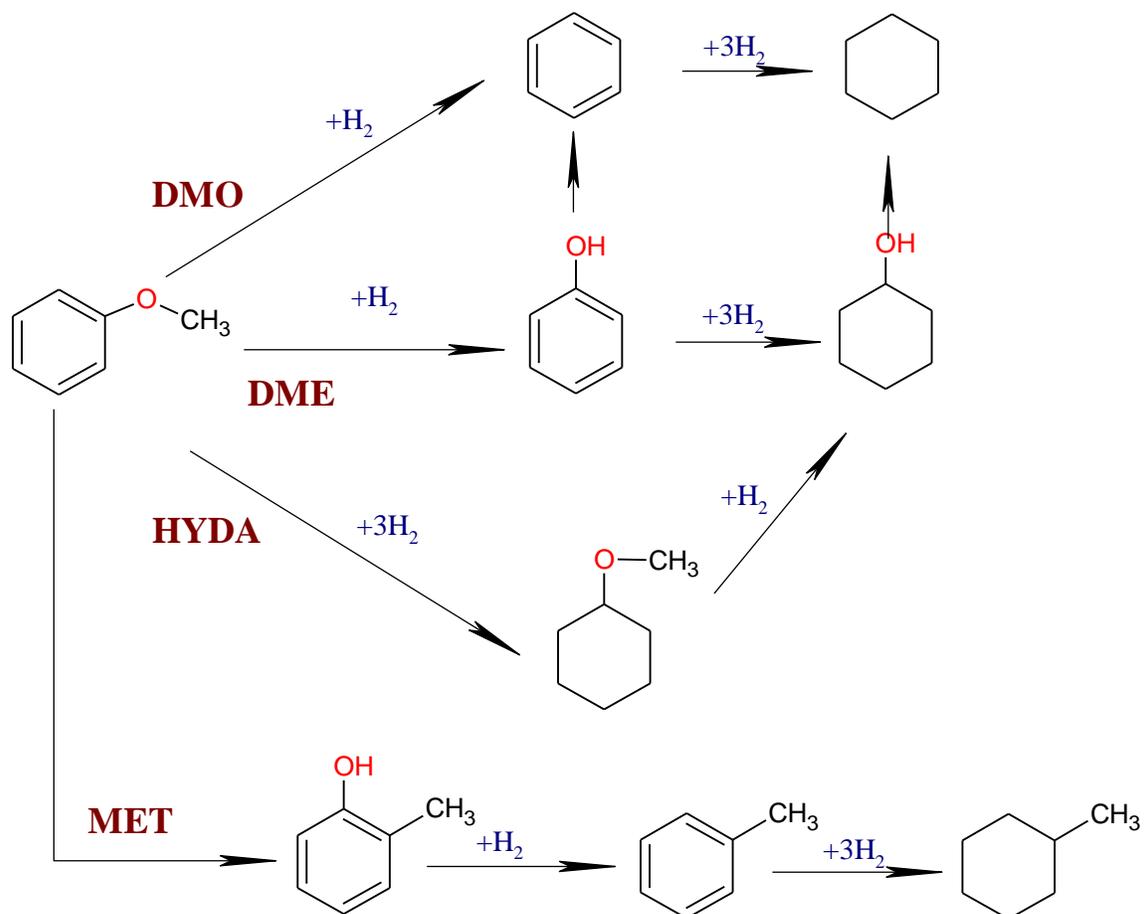


Figura 4.1. Vías primarias de la red de reacción de HDO de anisol [18, 19, 21-24, 41].

En la tabla 4.1 se muestran las propiedades calculadas de las cuatro reacciones a condiciones estándar (1 atm y 25 °C).

Tabla 4.1. Propiedades termodinámicas de las vías primarias individuales de la reacción de HDO del anisol a condiciones estándar (1 atm y 25°C).

Reacción	ΔH°_f (kJ/mol)	ΔG°_f (kJ/mol)	K_{eq}	Observaciones
DME	-53.82	-63.7	1.44×10^{11}	exotérmica y espontánea
DMO	-0.96	-13.19	204.60	exotérmica y espontánea
MET	-11.47	-14.97	419.54	exotérmica y espontánea
HYDA	-177.45	-98.75	2.00×10^{17}	exotérmica y espontánea

Las cuatro reacciones son exotérmicas y espontáneas a condiciones estándares, siendo la ruta de HYDA la más favorecida con una K_{eq} mucho mayor a las otras reacciones.

De la teoría del equilibrio químico, relativo a la constante de equilibrio K_{eq} , la dependencia de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura viene dada por la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_{eq,2}}{K_{eq,1}}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}_{rxn}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4.1)$$

Los cálculos de variación $\ln(K_{eq})$ para las 4 rutas primarias en función de la temperatura a $P=1$ atm calculados se presentan en la figura 4.2:

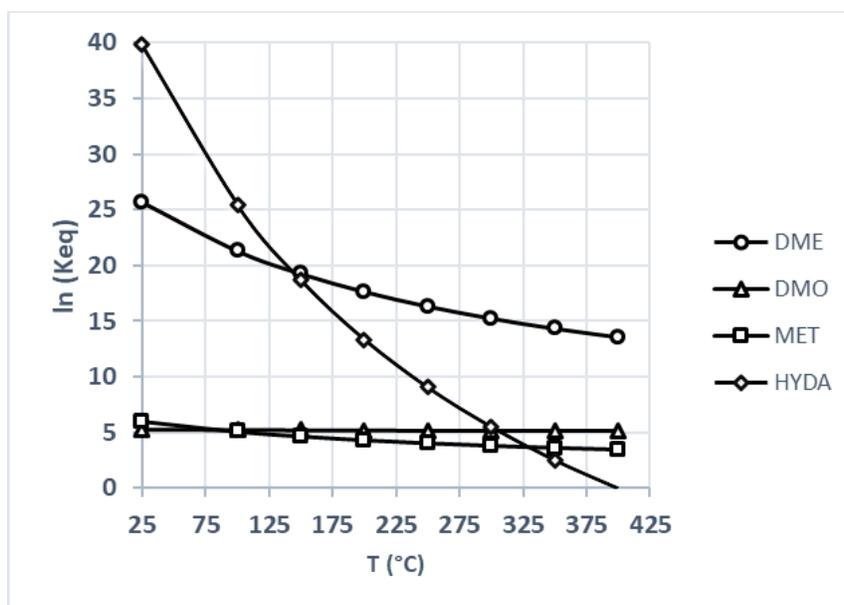


Figura 4. 2. Variación de $\ln(K_{eq})$ en función de la temperatura de las rutas primarias de HDO de anisol.

Al ser las reacciones exotérmicas, se observa que a medida que la temperatura aumenta la K_{eq} disminuye en los cuatro casos. La ruta HYDA es la más sensible a la temperatura, siendo también la más favorecida a temperaturas menores a 150 °C. Por otra parte, la ruta DMT para la formación de Fenol es la más factible a temperaturas >150 °C. A 400 °C, las K_{eq} siguen siendo mayores a la unidad por lo que termodinámicamente hablando las rutas son favorables y la HDO de anisol también lo es.

4.1.2 Efectos teóricos de la presión en la HDO de anisol

Retomando nuevamente la figura 4.1 que representa la red reaccional de la HDO de anisol y analizando la influencia de la presión de hidrógeno.

El principio de Le Chatelier dice que *al incrementar la presión el sistema se desplaza a donde hay un menor número de moles*. Es decir, una mayor presión de hidrógeno implicaría un favorecimiento a las rutas de HID de los compuestos aromáticos (por ejemplo, la formación de CHA) y por ende una disminución del nivel de estos en el producto final. Por el contrario, a presiones bajas de hidrógeno el nivel de aromáticos en el producto final sería mayor.

La dependencia de la constante de equilibrio con respecto a la presión viene dada por la siguiente ecuación:

$$K_{eq}^P = e^{\left(-\frac{\Delta G_{rxn}^{\circ} + nRT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)}{RT} \right)} \quad (4.2)$$

Los cálculos para la variación de $\ln(K_{eq})$ de las cuatro rutas en función de la presión a $T=300$ °C se muestran en la figura 4.3.

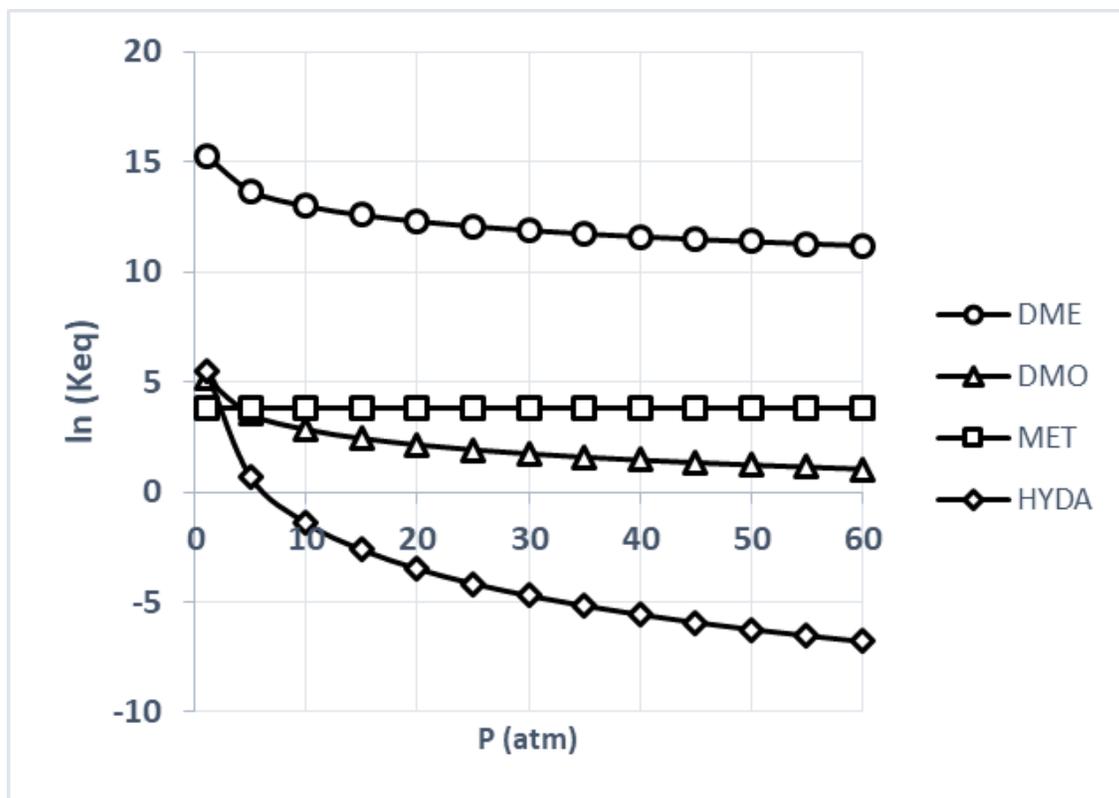


Figura 4. 3. Variación de $\ln K_{eq}$ en función de la presión de las rutas primarias de HDO de anisol a 300 °C.

Se puede observar de la figura anterior, que a 300 °C y en un intervalo de presión de 1-60 atm la ruta menos favorecida es la HYDA (formación de MTCH). Al contrario, a las mismas condiciones, se favorece la DMT (formación de F). Todas las vías primarias de la HDO de anisol se ven desfavorecidas termodinámicamente al incrementar la presión.

Por su parte, Sulman et al. [58] evaluaron la termodinámica de las reacciones involucradas en la HDO de Guayacol, el esquema de reacción se presenta en la figura 4.4:

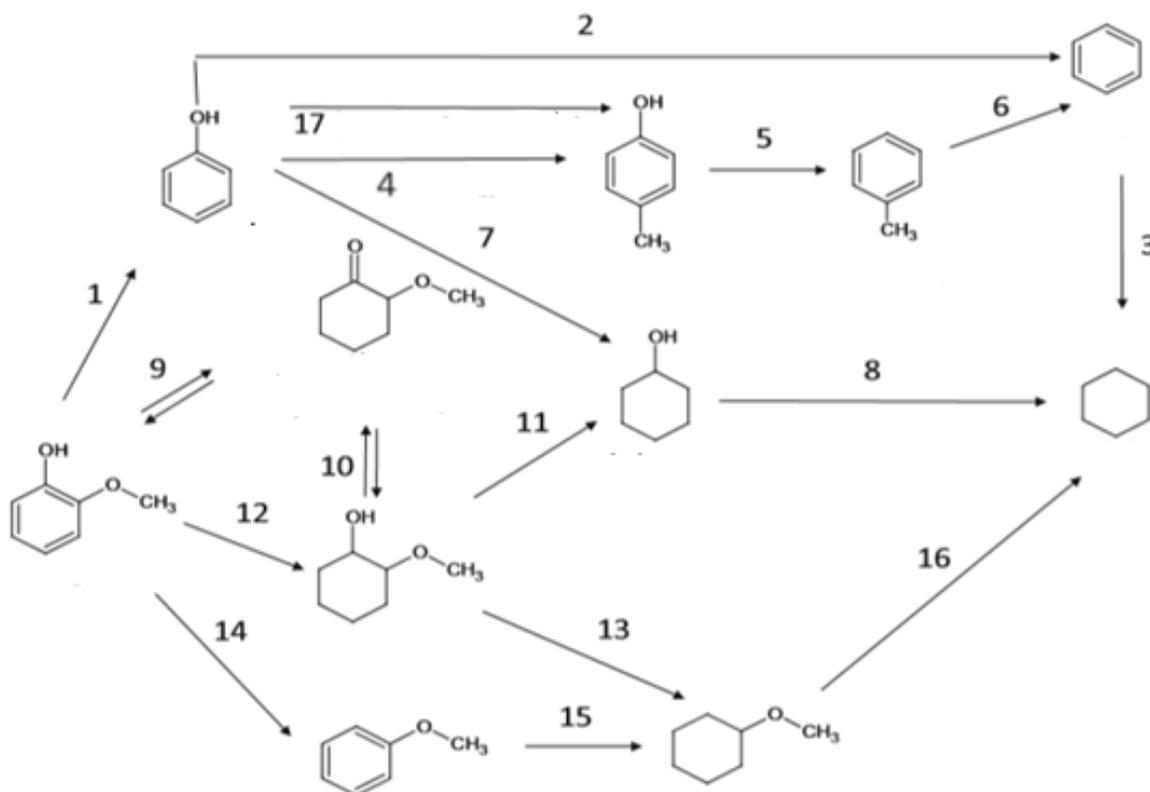


Figura 4.4. Esquema de reacción para la conversión de guayacol [58].

Las entalpías y las energías de formación libre de Gibbs para cada componente (en fase gas) se obtuvieron directamente de la base de datos ChemCAD v.5.0. A partir de estos valores, se calculó la entalpía y la energía libre de Gibbs para cada reacción (j) en condiciones estándar, las constantes de equilibrio en condiciones estándar (K°_j), la entalpía y la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas y presiones. Se investigaron dos temperaturas diferentes ($T_1 = 473.15$ K, $T_2 = 573.15$ K) y los valores de energía se calcularon a $P_1 = 25$ bar. La reacción más factible es la hidrogenación de guayacol a 2-metoxiciclohexanol en la Tabla 4.4 (reacción 12) a 200° C bajo 1 bar de hidrógeno seguido de deshidroxilación reductora de CHOL y 2-metoxiciclohexanol (reacciones 8 y 11).

El efecto de la presión de hidrógeno sobre la energía libre de Gibbs es claramente visible a ambas temperaturas, es decir, las reacciones se volvieron menos favorables al aumentar la presión de hidrógeno para todas las reacciones. La hidrogenación de F y B para la formación

de CHOL y CHA, respectivamente, también se volvieron termodinámicamente inviables a 300 ° C por debajo de 25 bar (reacciones 3 y 7).

Los cálculos termodinámicos para la reacción 15 muestran que la hidrogenación de anisol no es factible a 300 ° C bajo presión de 25 bar o mayor. La Tabla 4 también ilustra que la alquilación de F con (reacción 4) no es termodinámicamente factible, es decir, hay restricciones termodinámicas para la formación de cresoles por alquilación de F. Asimismo, a 300 ° C y 25 bar la deshidroxilación de CHOL (reacción 8) es una de las reacciones más favorecidas termodinámicamente.

Tabla 4.4. Entalpías y energías libre de Gibbs para cada reacción j (número de reacción en Figura 4.4) a condiciones estándar, constantes de equilibrio K_j , entalpías y energías libre de Gibbs a diferentes temperatura y presión.

j	$\Delta H_{r,j}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_{r,j}^\circ$ (kJ/mol)	K_j°	$\Delta G_{r,j}^\phi[200^\circ\text{C}]$ (kJ/mol)	$\Delta G_{r,j}^\phi[300^\circ\text{C}]$ (kJ/mol)	$\Delta G_{r,j}^\phi[200^\circ\text{C}, 25\text{bar}]$ (kJ/mol)	$\Delta G_{r,j}^\phi[300^\circ\text{C}, 25\text{bar}]$ (kJ/mol)
1	-48.3	-70.3	2.07E+12	-83.2	-90.6	-70.6	-75.3
2	-62.5	-66.3	4.15E+11	-68.6	-69.8	-55.9	-54.5
3	-206.0	-9.78E+04	1.35E+17	-34.3	19.3	-21.7	17.3
4	45.9	5.18E+04	8.56E-10	55.2	57.2	67.9	72.5
5	-66.3	-7.47E+04	1.21E+13	-79.6	-82.4	-67.0	-67.1
6	-42.1	-4.34E+04	4.00E+07	-44.1	-44.6	-31.5	-29.2
7	-198.0	-8.52E+04	8.51E+14	-19.0	18.8	-0.6	34.2
8	-70.4	-7.89E+05	6.57E+13	-83.9	-86.7	-71.2	-71.4
9	-134.0	-8.39E+05	5.04E+14	-54.3	-37.4	-41.7	-22.1
10	-41.5	1.88	4.69E-01	27.4	41.9	40.0	57.3
11	-70.4	-73.5	7.46E+12	-75.3	-73.6	-62.6	-61.0
12	-418.0	-310	2.48E+54	-248.0	-212.0	-235.0	-196.0
13	-77.2	-81.5	1.87E+14	-83.9	-85.4	-71.3	-70.0
14	-60.8	-81.3	1.75E+14	-93.4	-100.0	-80.7	-84.9
15	-192.0	-82.2	2.52E+14	-17.6	19.4	-4.9	34.7
16	-63.5	-70.9	2.62E+12	-75.2	-77.7	-62.5	-62.3
17	-48.7	-62.1	7.50E+10	-69.9	-74.4	-57.2	-59.0

4.2. Efecto del WHSV en la HDO de anisol

Se plantearon tres series de experimentos en un reactor continuo de lecho empacado con el fin de evaluar el efecto de WHSV (flujo de alimentación de reactivo) en un intervalo de 2.0-20.0 $\text{g}_{\text{ansol}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ a 200, 250 y 300 ° C y 40 bar de presión de H₂ con flujo de una solución de anisol de concentración 0.2 M.

En la figura 4.5 se exponen las velocidades cinéticas de reacción de primer orden determinadas para la HDO de anisol en función del WHSV a las temperaturas estudiadas. En la figura 4.5-a se observó que para la evolución de la velocidad de reacción en función del WHSV a 200 °C un valor inicial de $6 \times 10^{-7} \text{ mol}_A / \text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ y después ésta incrementa hasta alcanzar un valor cercano a $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}_A / \text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$. A partir de aquí, es notorio un incremento mucho menor en la velocidad de reacción y parece estabilizarse. El comportamiento observado de la velocidad de reacción a 250 °C (figura 4.5-b) y 300 °C (figura 4.5-c) en función del WHSV es similar al descrito a 200 °C, alcanzando valores de velocidad de $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}_A / \text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ y $7.1 \times 10^{-6} \text{ mol}_A / \text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{h}$ para 250 y 300 °C, respectivamente. Las velocidades de reacción obtenidas a 200, 250 y 300 °C tienden a un valor estable, esto último es debido a que al aumentar el WHSV también se aumenta el flujo másico de anisol lo que minimiza los problemas de transferencia externa. Se observó que a valores bajos de WHSV aún existen problemas de transferencia de masa. De la figura 4.5 se puede concluir que es por encima de valores de WHSV=14.0 donde estos problemas de transferencia se minimizan y existe un régimen netamente cinético, esto se comprueba ya que las velocidades de reacción estimadas a WHSV>14.0 son prácticamente el mismo.

Con el fin de aseverar lo último, se considera al reactor utilizado como un reactor de flujo pistón, el cual se basa en la hipótesis de que todo elemento diferencial de volumen del fluido se desplaza por el reactor sin intercambiar materia con los elementos precedentes ni con los que le siguen. Al mismo tiempo, supone que dicho elemento está perfectamente agitado. Es decir, se comporta como un reactor discontinuo y los efectos de transferencia de materia y energía son despreciables. En la práctica, conseguir un flujo pistón depende de las relaciones geométricas L/D_p y D_i/D_p entre la longitud y diámetro del reactor (tubo) y el diámetro de partícula. De forma empírica se ha establecido que si $L/D_p > 100$ y $D_i/D_p > 30$ (50 para más seguridad) la desviación respecto al flujo pistón es despreciable [61]. Para el caso de este proyecto las relaciones L/D_p y D_i/D_p tienen un valor de 1.4×10^7 y 3.0×10^5 , respectivamente. Asimismo, al incrementar el WHSV (mayor flujo volumétrico) se aproxima más a un reactor en flujo pistón y se minimiza la resistencia a la transferencia de masa.

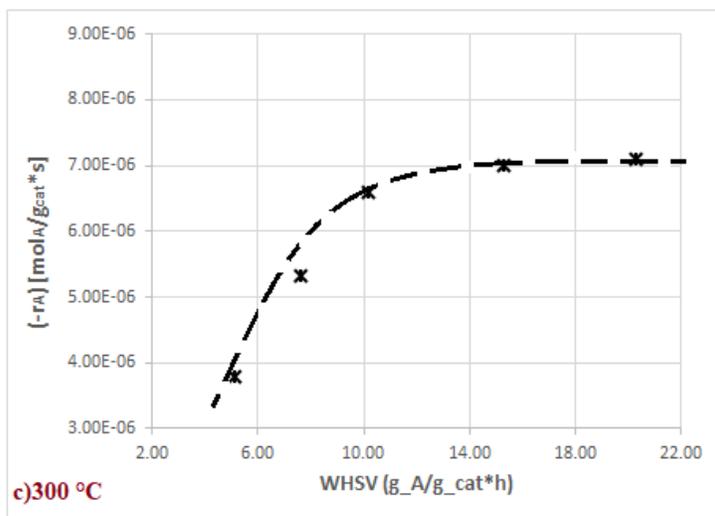
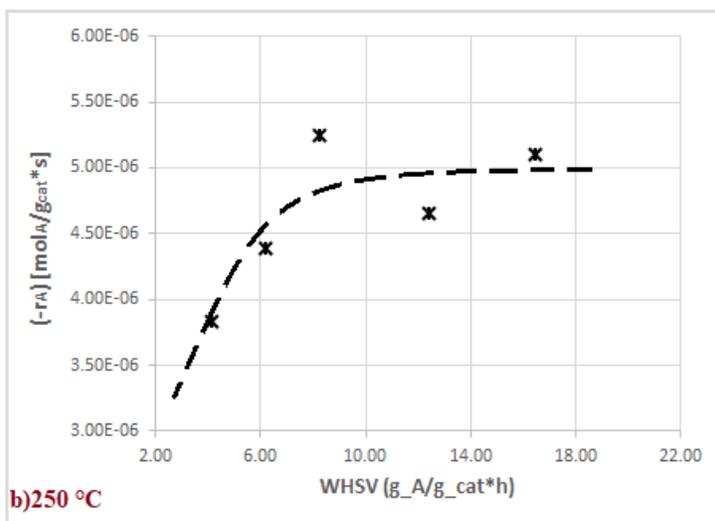
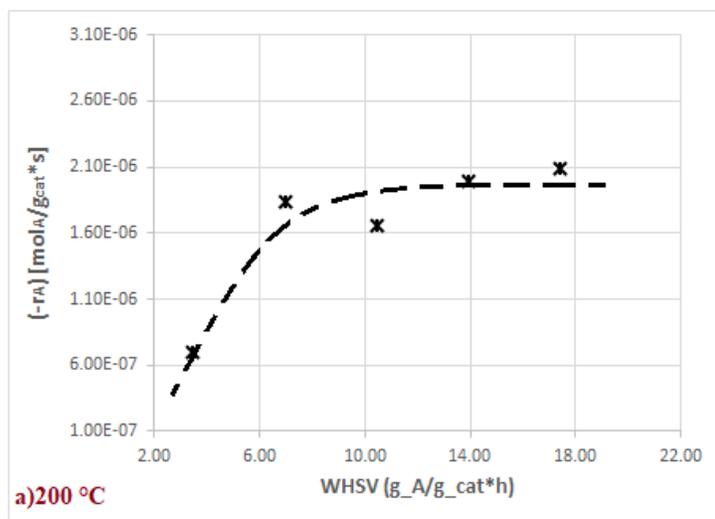


Figura 4.5. Velocidades cinéticas de reacción de primer orden para la HDO de anisol a) 200, b) 250 y c) 300 °C en función del WHSV ($P_{H_2}=40$ bar).

La conversión de anisol está en función del WHSV, a medida que aumenta el WHSV, el tiempo de contacto entre la mezcla reactiva y el catalizador disminuye. Por ende, la conversión de anisol también disminuyó. Lo último se ilustra en la figura 4.6, donde se ve el efecto del WHSV en la conversión del anisol a 200 °C.

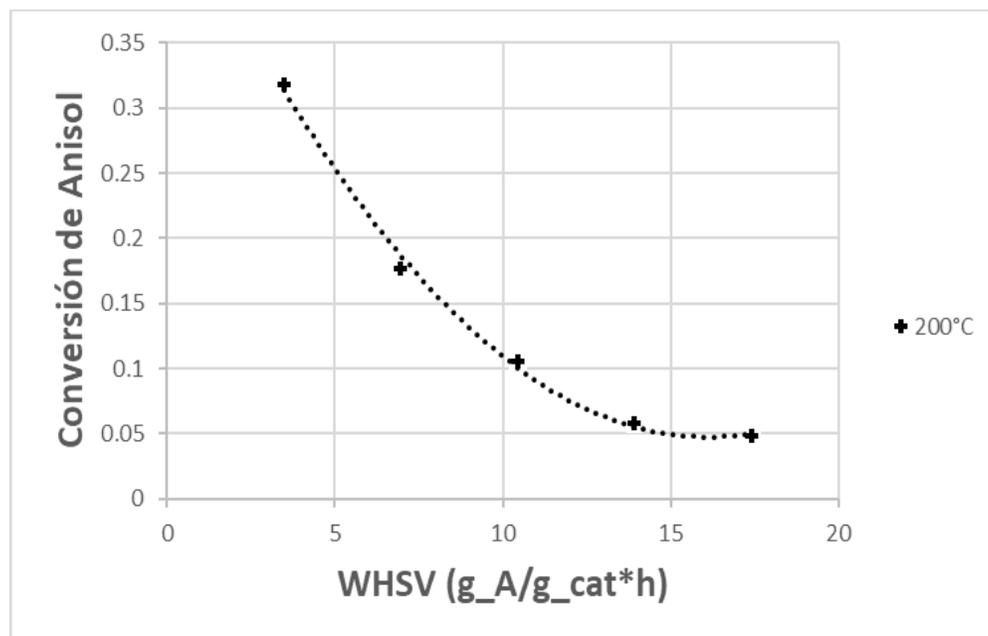


Figura 4.6. Conversión de anisol está en función del WHSV a 200 °C.

Los rendimientos de los productos de la reacción de la HDO de anisol vs conversión de anisol a 200, 250 y 300 °C se exponen en las Figuras 4.7-a, 4.7-b y 4.7-c.

Donde:
Anisol (A): Benceno (B):
Ciclohexano (CHA): Ciclohexanol (CHOL)
Metoxiciclohexano (MTCH): Fenol (F)

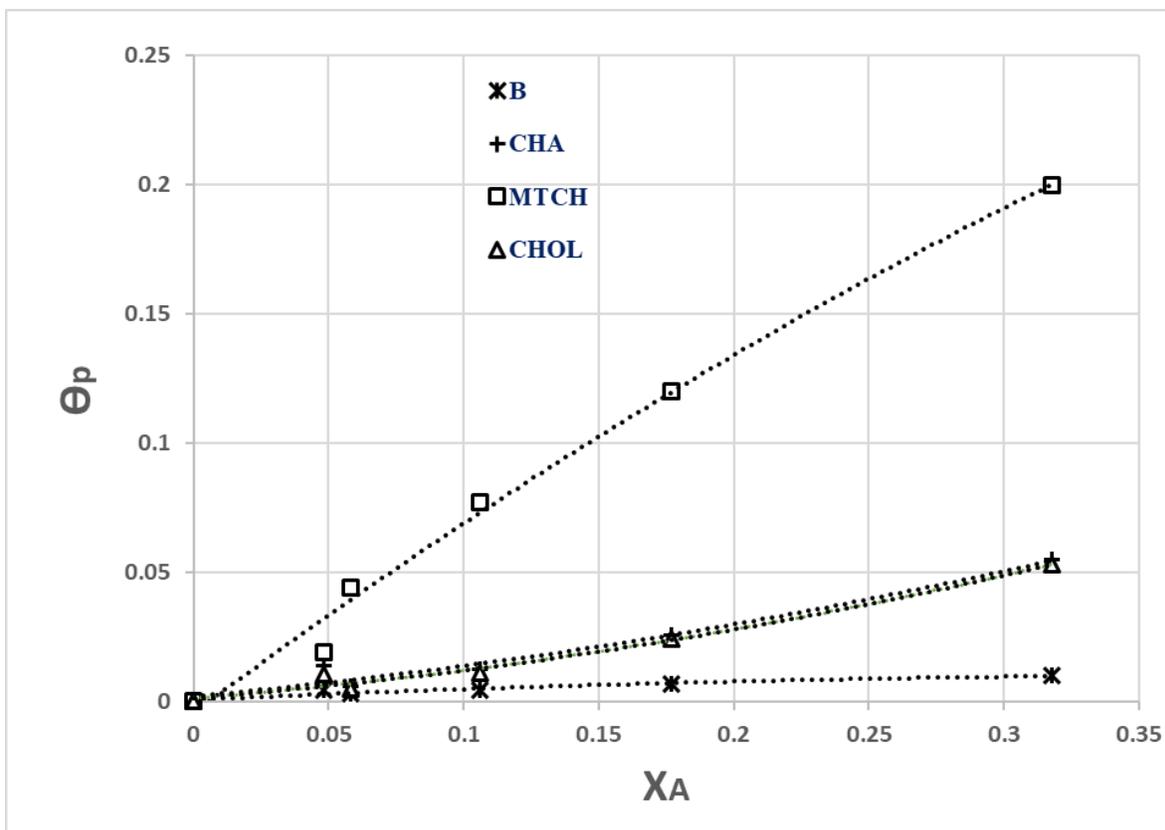


Figura 4.7-a). Rendimientos de los productos de la reacción de HDO de anisol a 200 °C variando el WHSV=2.0-20.0 h⁻¹ (P_{H2}=40 bar).

A 200 °C (figura 4.7-a) la hidrogenación del Anisol (HYDA) predominó para todo intervalo de WHSV favoreciendo la formación de MTCH, la selectividad a formación de CHA y CHOL es prácticamente la misma a todas conversiones, mientras que el B, proveniente de la DMO se produce muy pobremente. En conclusión, a 200 °C se favoreció la hidrogenación del anillo aromático en todo el intervalo de WHSV estudiado. Ruta de DME para la formación de F es nula. Estos resultados no son los perseguidos en el proyecto, lo que se pretende es favorecer la formación de benceno, menor formación de productos oxigenados y evitar el consumo de hidrógeno. Para producir MTCH se gasta 3 veces más hidrógeno que para producir B.

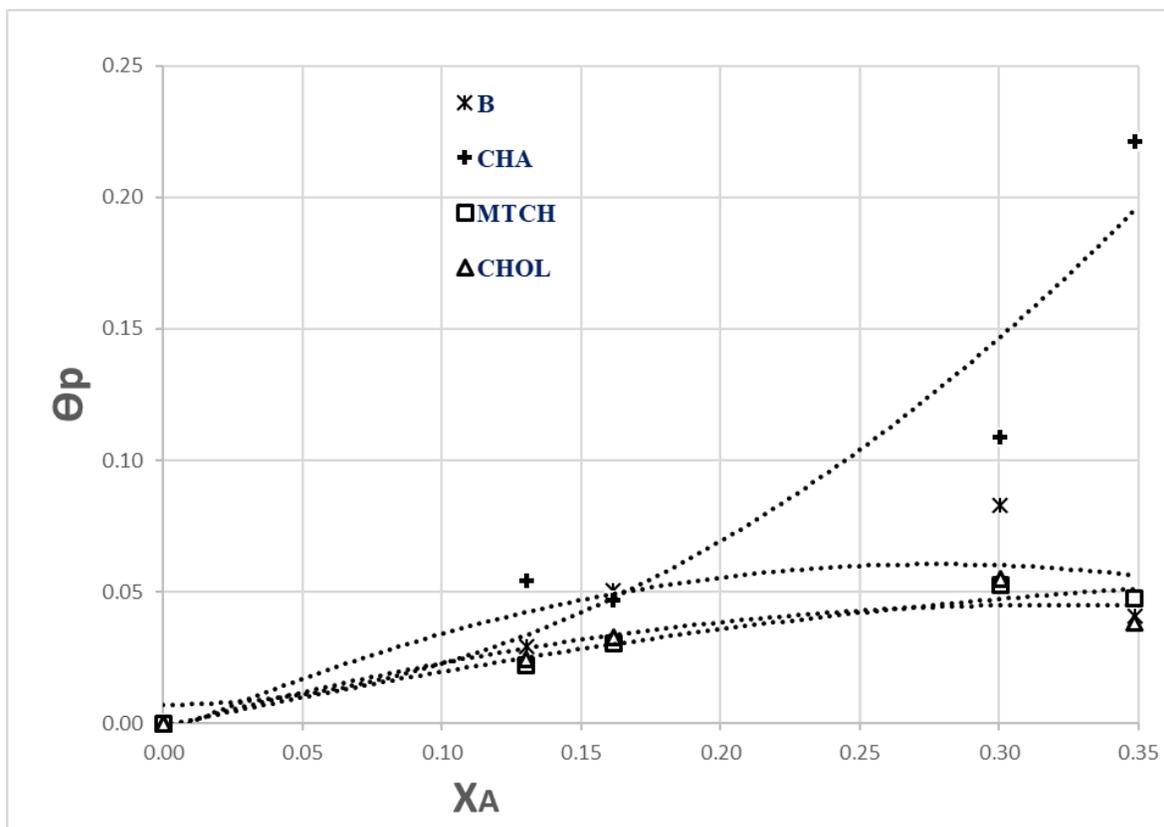


Figura 4.7-b). Rendimientos de los productos de la reacción de HDO de anisol a 250 °C variando el WHSV=2.0-20.0 h⁻¹ (P_{H2}=40 bar).

A 250 °C (figura 4.7-b) los rendimientos observados para B, MTCH, CHOL y CHA fueron casi iguales a conversiones menores al 15 %, lo cual quiere decir que las rutas DMO e HYDA son competitivas a bajas conversiones. Sin embargo, a medida que incrementó la conversión de anisol ($X_A > 0.15$) la ruta DMO fue más favorecida que la ruta HYDA, obteniendo mayores rendimientos para B y CHA. Finalmente, la HID del B para formar CHA también fue favorecida a conversiones mayores a 0.2. No se observó formación de fenol a esta temperatura.

El resultado más interesante se observó a 300 °C (figura 4.7-c) en donde solo se favorecieron la formación de B y CHA en todo el intervalo de WHSV estudiado, es decir, se obtuvo una mayor tasa de desoxigenación (ruta DMO); a bajas conversiones (<0.2) el rendimiento de ambos fue prácticamente el mismo, mientras que a conversiones cercanas a

0.35 el rendimiento a CHA es de aproximadamente 5 veces la del B. La ruta DME, para la formación de F, empezó a ser perceptible a esta temperatura, aunque muy pobremente.

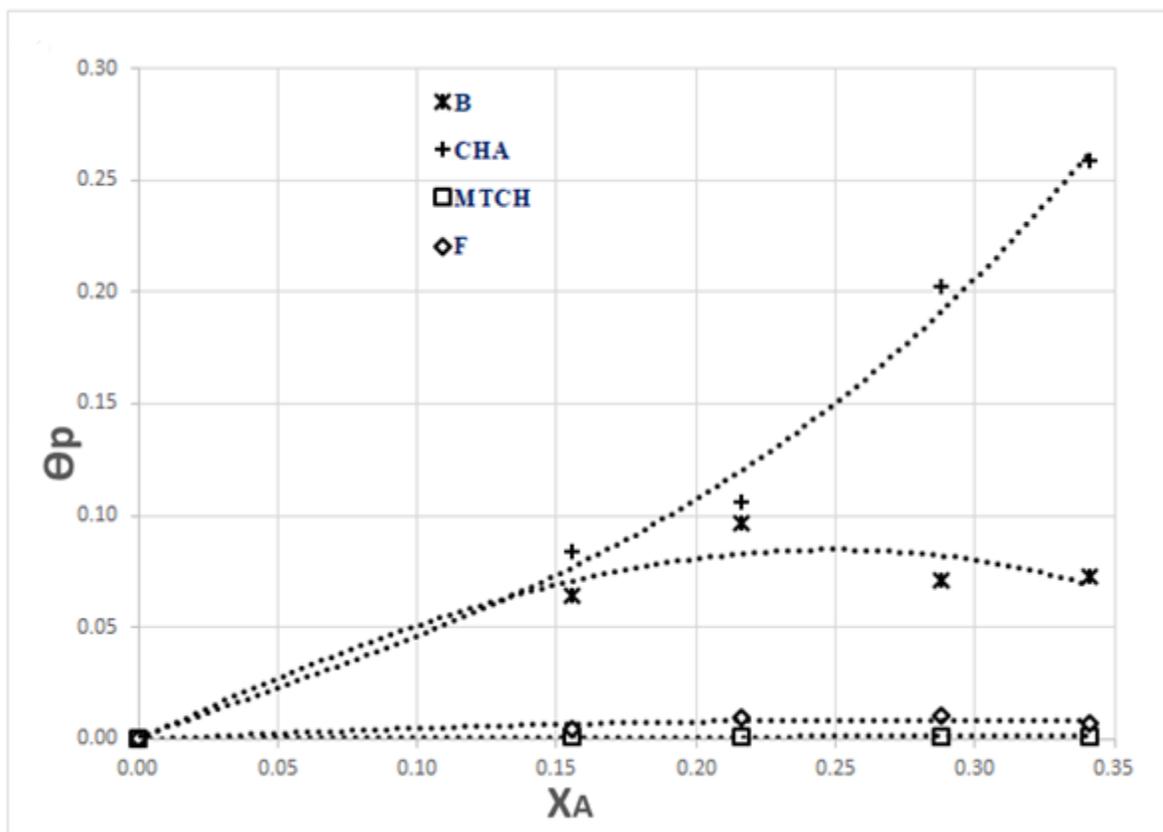


Figura 4.7-c). Rendimientos de los productos de la reacción de HDO de anisol a 300 °C variando el $WHSV=2.0-20.0 h^{-1}$ ($P_{H_2}=40 bar$).

En la figura 4.8 se muestra la red de reacción de la HDO de anisol propuesta en este proyecto de acuerdo con los compuestos observados en la fase de análisis de muestras. La primera ruta es la DMO del anisol para la formación de B que se hidrogena hasta formar CHA. La segunda ruta es la DME del anisol formando F, que puede desoxigenarse y formar B o hidrogenarse para formar CHOL. La tercera ruta es HYDA para la formación de MTCH y este a su vez formar CHOL.

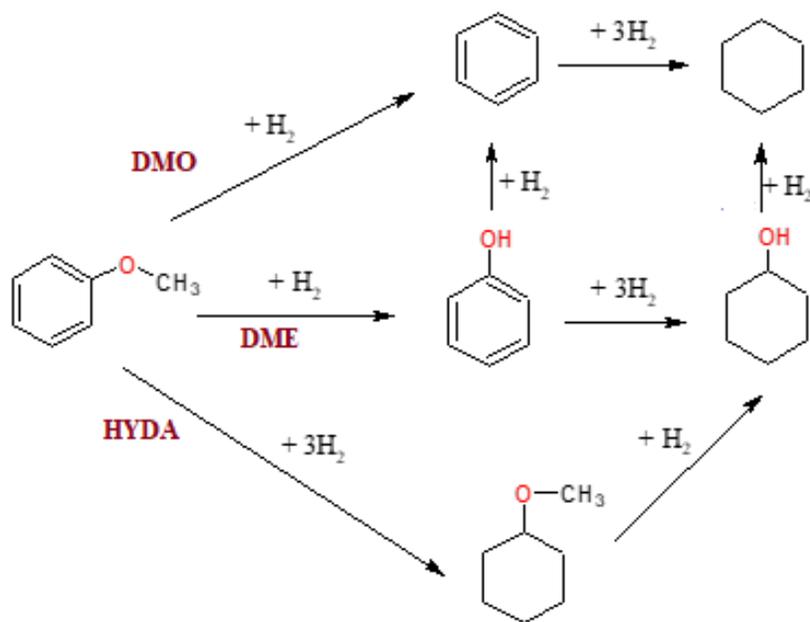


Figura 4.8. Red de reacción de HDO de anisol catalizada por Ru/TiO₂ (T=200-300°C, P=30-50 bar).

Sin perder de vista uno de los objetivos del proyecto, alcanzar un menor consumo de H₂, 300°C resulta ser una temperatura optima de reacción para alcanzar la máxima conversión catalítica y nulificar la formación de productos aun oxigenados no deseados, favoreciendo mayoritariamente la formación de B y CHA como productos de reacción. La figura 4.9 muestra la dependencia de la relación-rendimiento B/CHA como función den WHSV. Se observa un óptimo de B/CHA a WHSV=15.3.

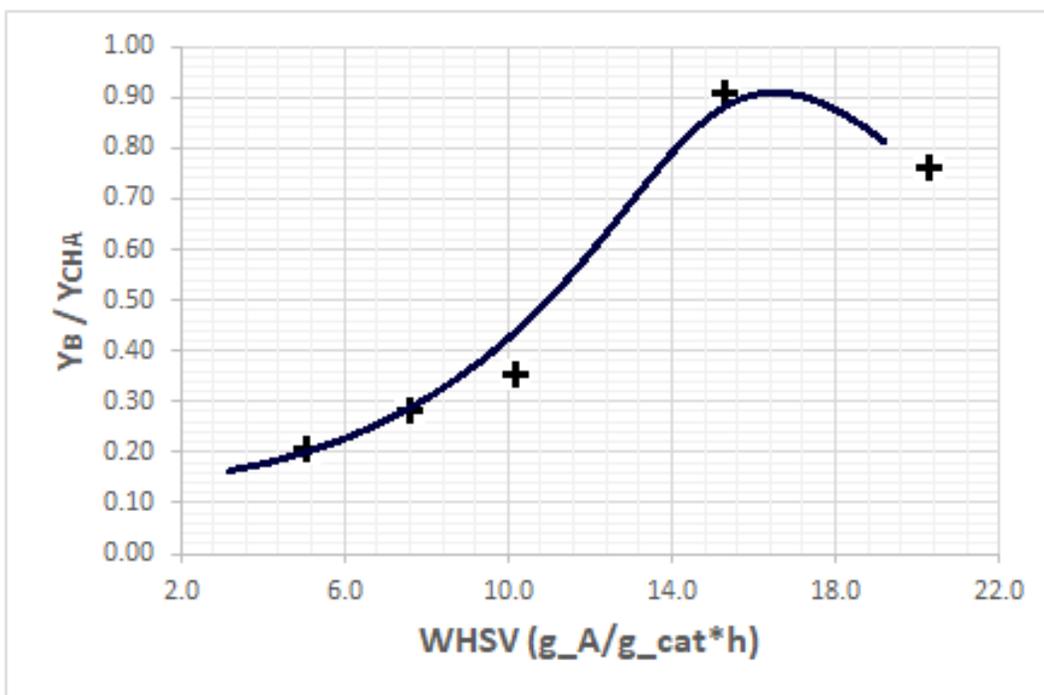


Figura 4.9. Relación-rendimiento B/CHA como función de WHSV ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2}=40\text{ bar}$).

Como conclusión, de esta primera parte, el tiempo de interacción de la mezcla reactiva con el catalizador tiene un efecto notable en la distribución de los productos de reacción a 200, 250 y 300 °C. Además, se identificó un régimen donde se minimizan los efectos de transferencia externa a valores de $WHSV > 14.0\text{ h}^{-1}$.

4.3. Efecto de la temperatura de reacción en la HDO de anisol

Se planteó un experimento en un reactor continuo de lecho empacado con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de reacción a 200, 250 y 300 °C y 40 bar de presión de hidrógeno con una solución de anisol de 0.2 M ($WHSV=15.3\text{ h}^{-1}$).

La tabla 4.2 expone los valores de la conversión de anisol y las velocidades de reacción estimadas ($WHSV=15.3$) para cada temperatura. Nótese que la velocidad de reacción incrementa con la temperatura, la velocidad de reacción estimada a 300 °C fue cerca de 5 veces más grande que la de 200 °C.

Tabla 4.2 Velocidades de reacción estimadas en el régimen cinético (WHSV=15.3).

T	X _A	(-r _A) (mol/g _{cat} *s)
200	0.04	2.09E-06
250	0.13	5.10E-06
300	0.24	9.40E-06

A continuación, se presenta en la figura 4.10 la distribución de los productos de reacción caracterizados en la fase de análisis a una conversión de anisol del 10 %. La ruta DME presentada en la figura 4.4 no se favoreció a temperaturas de 200 y 250°C, es decir, no hay producción de F.

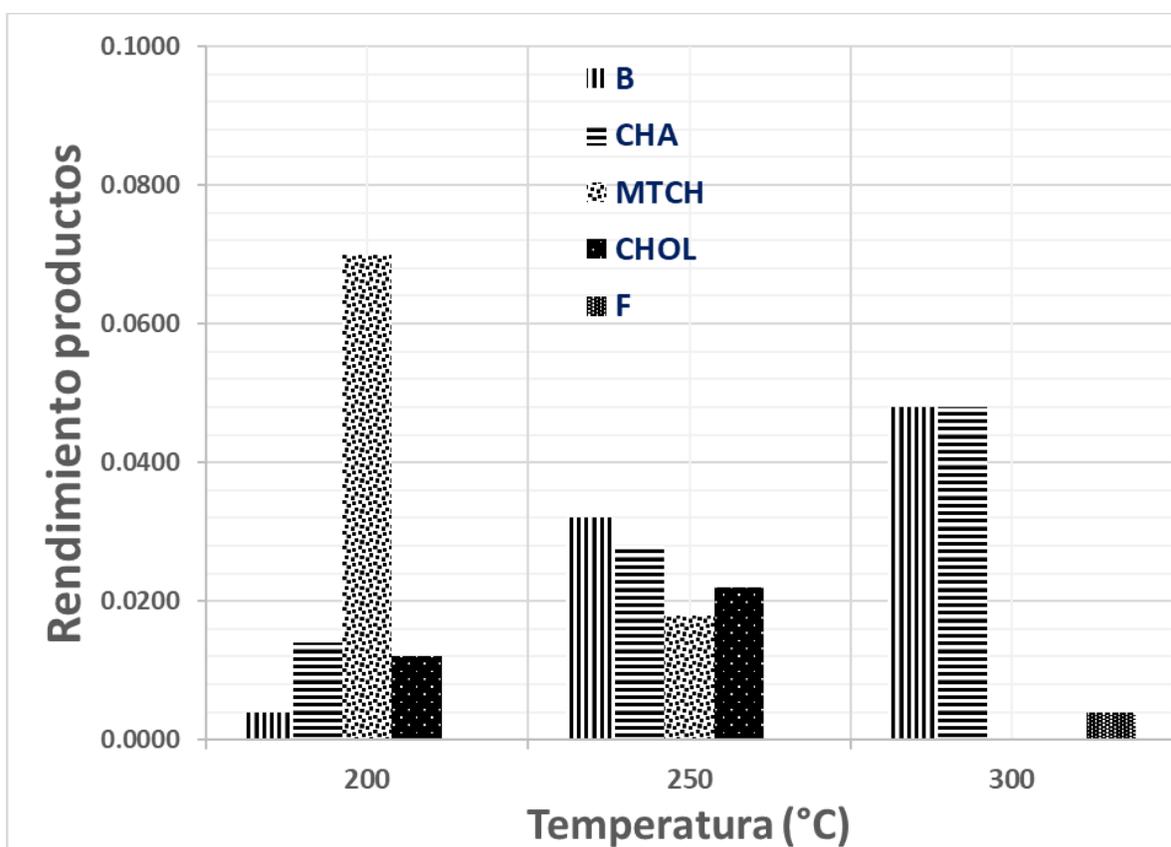


Figura 4.10. Rendimientos de productos de HDO de anisol en función de la temperatura catalizada por Ru/TiO₂ (X_A=0.1, P=40 bar, WHSV=15.3 h⁻¹).

De la figura 4.9, a 200 °C predominó la formación de MTCH (ruta HYDA) producto de la hidrogenación del anillo aromático. A medida que se incrementó la temperatura (250 °C) se desfavorece la formación de MTCH dando lugar a la formación de CHA vía hidrogenación, de CHOL y B siendo a 250 °C el rendimiento de los productos muy similar.

Finalmente, la ruta DMO para la formación de B encontró un máximo de conversión a 300°C, para el caso de CHA también tuvo un máximo de rendimiento a 300 °C. La formación de F (ruta DME) se percibió solo a 300 °C, mientras que a esta misma temperatura la formación de MTCH y CHOL fue prácticamente nula. La determinación experimental de MTCH a 300 °C en el trabajo actual concuerda muy bien con los cálculos termodinámicos presentados por Sulman [58], donde asegura que la hidrogenación del anisol a 300 °C no es factible.

De la propuesta de red de reacción presentada en la figura 4.8 solo se detectaron 5 productos principales en la fase de análisis: B, CHA, MTCH, CHOL y F, los últimos tres aun compuestos oxigenados. El producto de mayor interés en este proyecto es el B, no solo en busca de un menor consumo de H₂ sino también por su alto valor agregado como insumo en la industria petroquímica.

Se graficaron las selectividades experimentales de las rutas de reacción de la HDO de anisol en función de la temperatura (a WHSV>15.3, 40 bar de H₂) con el fin de identificar la temperatura óptima de reacción para favorecer la formación del B. Los resultados obtenidos aparecen en la figura 4.11.

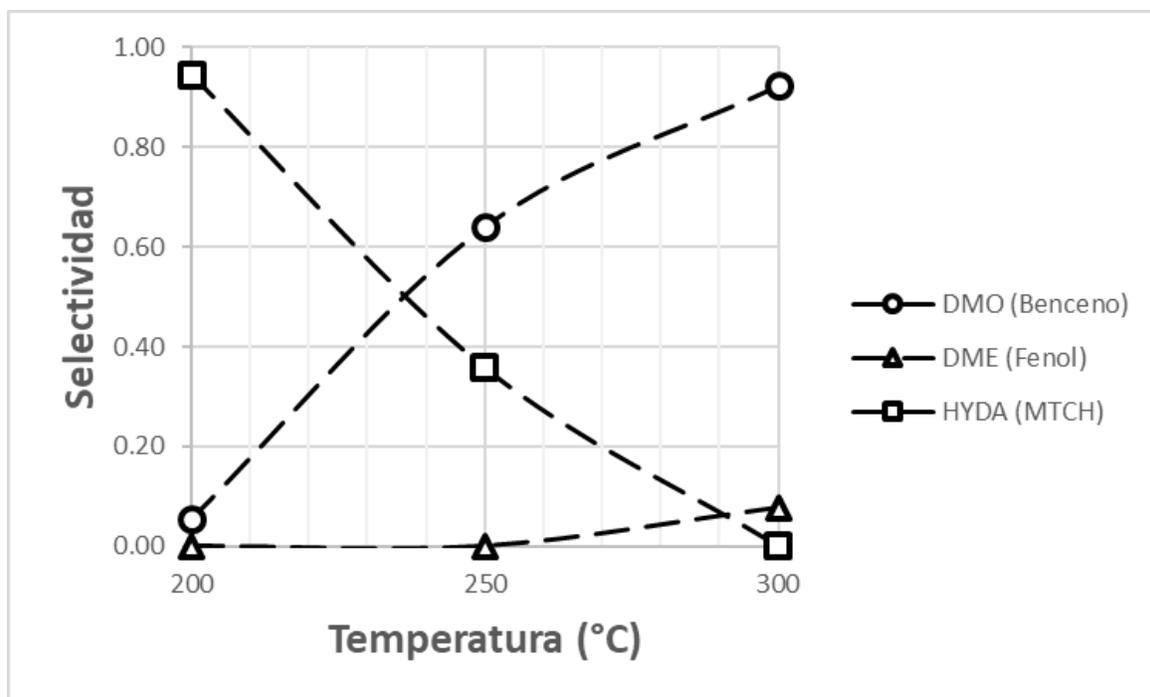


Figura 4.11. selectividad de las rutas de reacción de HDO de anisol en función de la temperatura (P=40 bar y WHSV=15.3).

El resultado relevante de esta parte del proyecto es saber que a 300°C se minimizó la formación de intermediarios como MTCH, CHOL y F (**productos aun oxigenados y NO deseados**) de la red de reacción del anisol, existiendo solo dos productos de reacción principales: el B y el CHA. En dirección a uno de los enfoques de este proyecto (condiciones óptimas de operación), la relación B/CHA a 300°C podría tener una dependencia importante de la presión de H₂. Así pues, los resultados de esta parte condujeron a evaluar el efecto de la presión de H₂ en la relación de formación B/CHA a 300 °C en un intervalo de 30-50 bar.

4.4. Efecto de la presión del hidrógeno en la HDO de anisol

Se plantearon tres experimentos donde se modificó la presión total de H₂ (30-50 bar) a 300 °C y un WHSV de 15.3 g_{ANI}/g_{CAT}*h para la mezcla reactiva (0.2 M de anisol). Despreciando la evaporación de anisol a fase vapor se calculó la fracción mol de hidrógeno en la fase líquida (mediante la simulación de un tanque flash en el programa Aspen Plus v8.8) y la relación mol H₂/ mol Anisol a las condiciones de reacción expuestos en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Datos de experimentos para variación de presión.

Experimento	P _{H2} (bar)	X _{liq_H}	mol_H ₂ /mol_A
1	30	0.0737	6.93
2	40	0.0968	9.09
3	50	0.1186	11.14

En la figura 4.12 se muestran la conversión de anisol y la velocidad de reacción calculados, ambas en función de la presión de H₂. Al ser el tiempo de contacto de la mezcla reactiva con el catalizador y la temperatura de reacción los mismos para cada presión evaluado resulta lógico que tanto la conversión de anisol y la velocidad de reacción calculados sean los mismos. La conversión de anisol solo es dependiente (a 300 °C) del tiempo de contacto entre la mezcla reactiva y el catalizador en el intervalo de presión estudiado. Por su parte, Ghampson et al. [46] tampoco observaron cambios relevantes al modificar la presión de H₂, usaron Re-MoO_x/TiO₂ en un reactor por lotes y a un tiempo de 250 min observaron conversiones de anisol de 12.5, 13.8 y 15.2 % para 30, 40 y 50 bar, respectivamente.

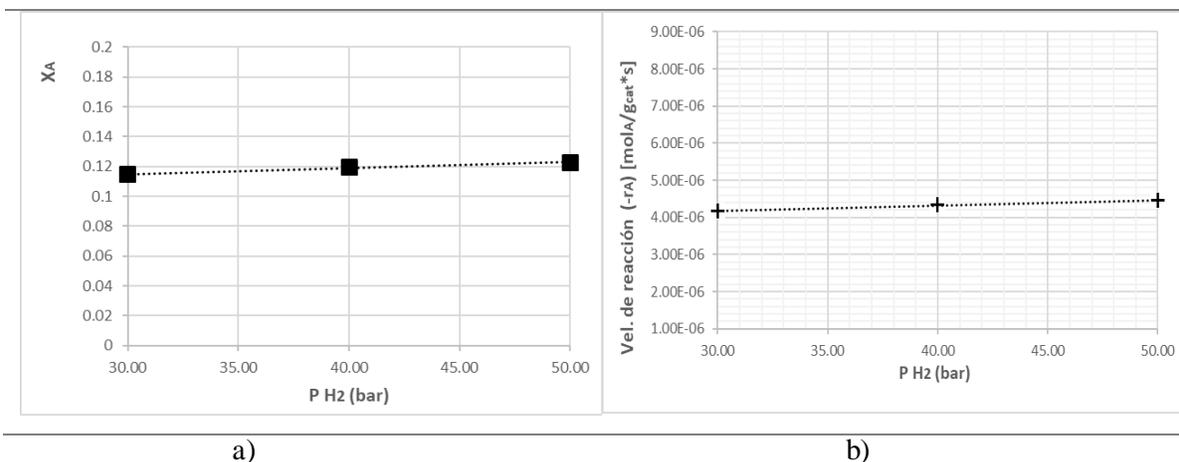


Figura 4.12. a) Conversión de anisol b) velocidad de reacción. Ambas en función de la presión de H₂ (T=300 °C y WHSV=15.3).

Por otra parte, la distribución de los productos de reacción si fue afectada por la cantidad de H₂ disuelto en solución. Una mayor cantidad de hidrogeno disuelto conlevó a una mayor hidrogenación del anillo aromático por la disponibilidad de H₂ [38,44]. En la figura 4.13 se muestran los rendimientos de los principales productos de reacción B, CHA y F.

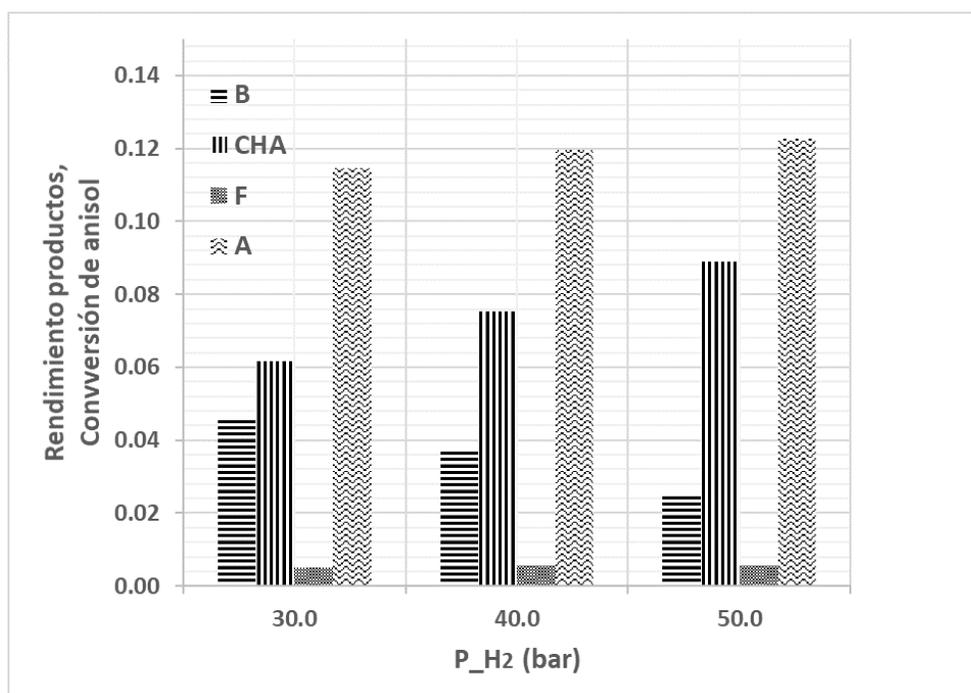


Figura 4.13. Distribución de productos de reacción de conversión de anisol a 300 °C variando la presión de H₂ (T=300 °C y WHSV=15.3).

Si relacionamos los datos de la tabla 4.3 con los resultados de las figuras 4.12 y 4.13 se concluye que la cantidad de H₂ disuelto en la fase líquida tuvo un efecto solo en la selectividad de la HDO de anisol (velocidad de saturación de dobles enlaces) mas no en la actividad catalítica (velocidad de desoxigenación). Presiones de H₂ de 30 bar arrojaron un rendimiento de B/CHA cercano a la unidad mientras que P_{H2}=50 bar nos da una relación de CHA/B=3.5.

4.5. Modelo cinético

4.5.1 Estimación de parámetros en reactor diferencial

La estimación de parámetros se realizó a 300 °C y P=40 bar de H₂. Esta temperatura resultó ser la temperatura de reacción para la obtención de los productos de interés como el B y CHA. No se determinaron las constantes para el MTCH por las siguientes razones:

- Termodinámicamente, a 300 °C se encontró que la formación MTCH es la que menos se favorece.
- No se observó experimentalmente la formación de MTCH (vía HYDA) por lo que se despreció su adsorción tomando solo en cuenta los siguientes productos de reacción: B, CHA, F y CHOL.

Así pues, se propuso la reacción solo de A, B, CHA, F y CHOL variando la concentración de alimentación de estos (y por ende el WHSV) de tal forma que se operó en un régimen de conversión diferencial y aplicó la ecuación 3.4 y graficar $\frac{1}{r_i}$ vs $\frac{1}{C_i}$, para estimar las constantes cinéticas y de absorción para cada reactivo. La tabla 4.4 resume los experimentos a realizar.

Tabla 4.4. Datos de experimentos para variación de concentración.

Reactivo	C _{i0} (mol/L)	Condiciones (T, P, Q)
Anisol		
Fenol	C ₁	T= 300 °C
Ciclohexano	C ₂	P _{H2} = 40 bar
Benceno	C ₃	Q= 0.6 ml/min
Ciclohexanol		

Se estimaron las constantes cinéticas y de absorción para Anisol, Benceno, Fenol, Ciclohexanol y Ciclohexano. Al aplicar la ecuación 3.10 y graficar $\frac{1}{r_i}$ vs $\frac{1}{C_i}$, para el caso del Anisol, Benceno y Fenol se obtuvieron los siguientes ajustes:

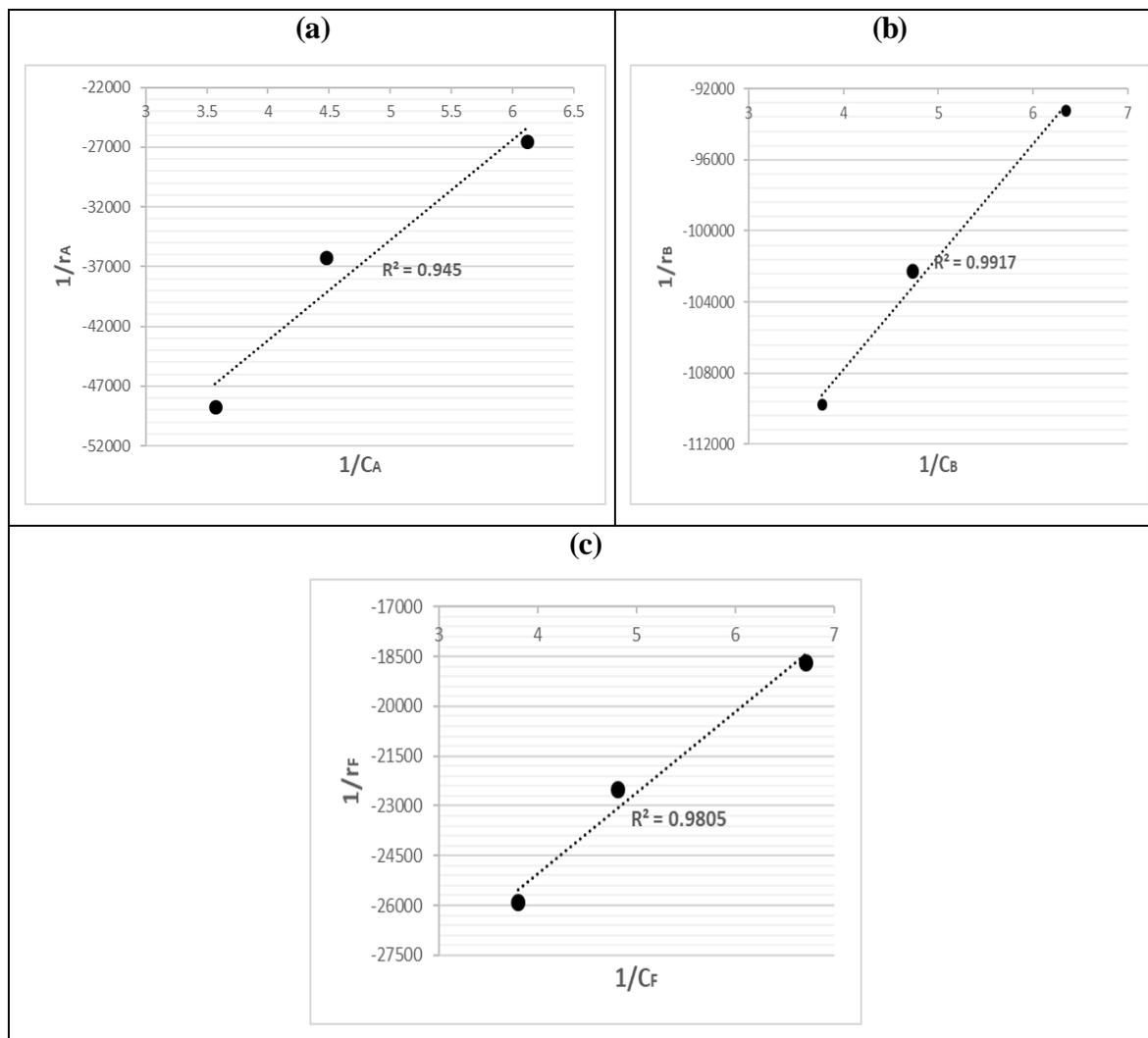


Figura 4.14 Ajuste lineal $\frac{1}{r_i}$ vs $\frac{1}{C_i}$ para (a) Anisol, (b) Benceno y (c) Fenol

a 300 °C y P=40 bar de H₂.

En la tabla 4.5 se resumen los valores de las constantes cinéticas y de absorción calculadas para cada compuesto. Se puede observar que el Benceno y el Ciclohexanol son los compuestos que más fuertemente se adsorbieron. Los compuestos que reaccionan más rápidamente son el Ciclohexanol y el Fenol, el Ciclohexanol tiene una constante de reacción de 2.8 veces la del anisol mientras que la del fenol es 2.2 veces la del anisol. Dichos valores

explicarían porque a 300°C los rendimientos de Fenol y Ciclohexanol observados son muy pobres comparados con la del Benceno.

Tabla 4.5. Constantes cinéticas y de equilibrio obtenidas a partir del ajuste lineal.

Reactivo	Const. Adsor. K (L/mol)	Const. Reacc. k (mol/gCAT*s) X10 ⁻⁶	r ²
Anisol	9.2	13.05	0.95
Benceno	21.0	7.51	0.99
Fenol	14.3	28.8	0.98
Ciclohexanol	24.3	35.8	0.98
Ciclohexano	12.0	0.0167	0.99

4.5.2 Validación del modelo

En la sección 3.5 se presentó el modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood propuesto para describir la reacción de HDO del Anisol. Las ecuaciones que describen dicho modelo se resolvieron usando el programa Polymath-6.1.

En la Figura 4.15 se presenta la gráfica de concentración en función del WHSV para el Anisol. Se puede observar que los datos predichos a partir del modelo propuesto dan un buen ajuste a los datos observados experimentalmente con el catalizador Ru/TiO₂.

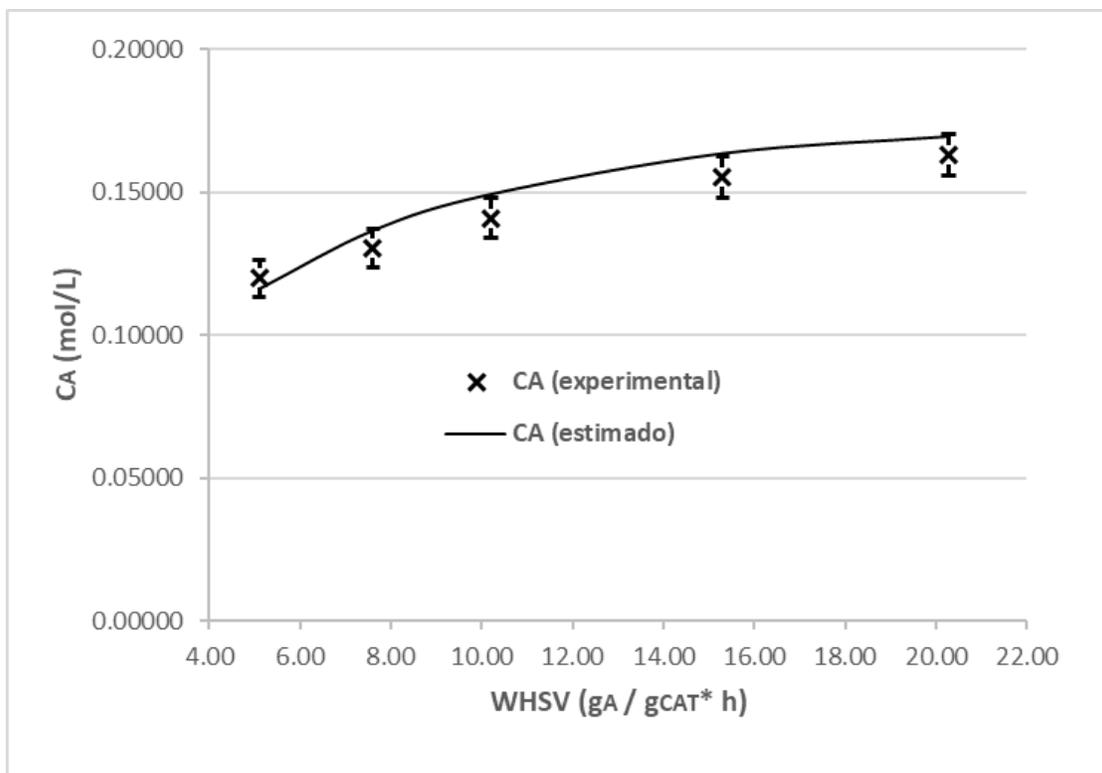


Figura 4.15. Comparación entre los datos estimados y experimentales para la concentración de Anisol en función del WHSV ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2}=40\text{ bar}$).

A continuación, se muestra el esquema de reacción del anisol (a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) con los parámetros cinéticos estimados para cada paso de reacción a partir de las constantes de reacción globales presentados en la tabla 4.5. Los resultados muestran que la relación $k_{\text{DMO}}(\text{DMO})/k_{\text{DME}}(\text{DME})$ es 3.5, lo cual sugiere que la ruta de DMO fue más favorecida que la ruta de DME. Asimismo, se observa que el paso de CHOL a CHA es la reacción más rápida, esto explica por qué en la cuantificación de productos el CHOL es apenas observable.

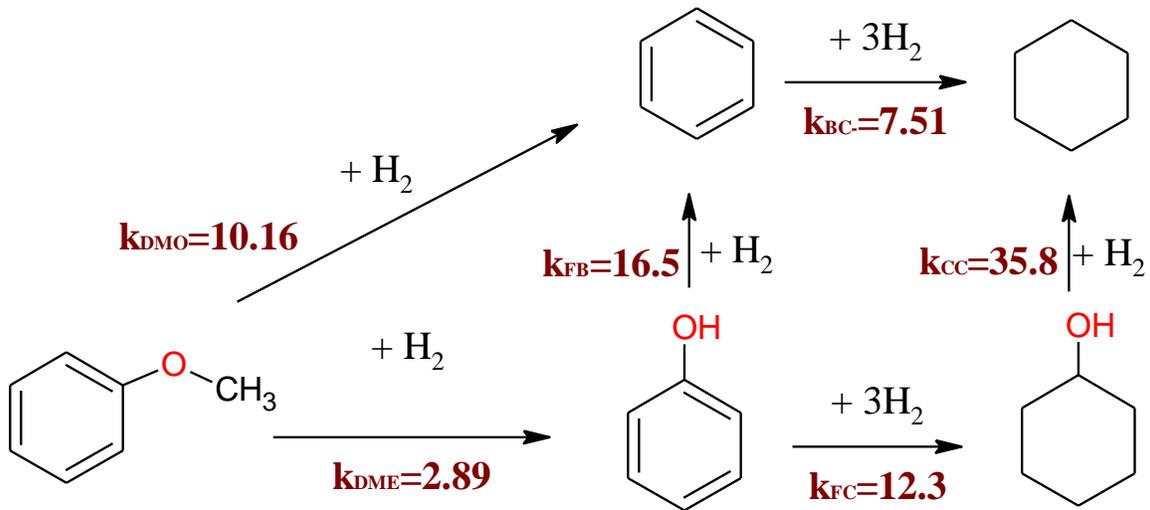


Figura 4.16. Esquema de reacción del Anisol con constantes cinéticas estimadas a partir del modelo cinético propuesto a 300°C. (Todas las constantes están en mol/g_{CAT}*s x10⁻⁶)

4.5.3 Hidrogenación del Benceno

Para validar aún más este modelo, los parámetros cinéticos y de adsorción obtenidos para B y CHA fueron usados para comparar los datos experimentales obtenidos en la hidrogenación de B (Figura 4.17).

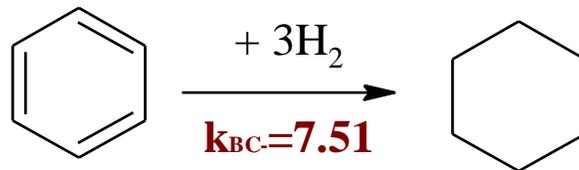


Figura 4.17. Esquema de reacción de hidrogenación de Benceno. (La constante de reacción está en mol/g_{CAT}*s x10⁻⁶)

Usando las expresiones de velocidad completas del modelo Langmuir-Hinshelwood, respectivamente para cada compuesto tenemos:

$$r_B = \frac{-k_{BC} K_B C_B}{1 + K_B C_B + K_{CHA} C_{CHA}} \quad (4.1)$$

$$r_{CHA} = \frac{k_B K_B C_B - k_{CHA} K_{CHA} C_{CHA}}{1 + K_B C_B + K_{CHA} C_{CHA}} \quad (4.2)$$

Las constantes de adsorción y cinéticas fueron obtenidas de la tabla 4.5 y usadas directamente en (4.1) y (4.2). Los resultados mostraron un excelente ajuste en el intervalo de WHSV estudiado, como muestra la figura 4.18.

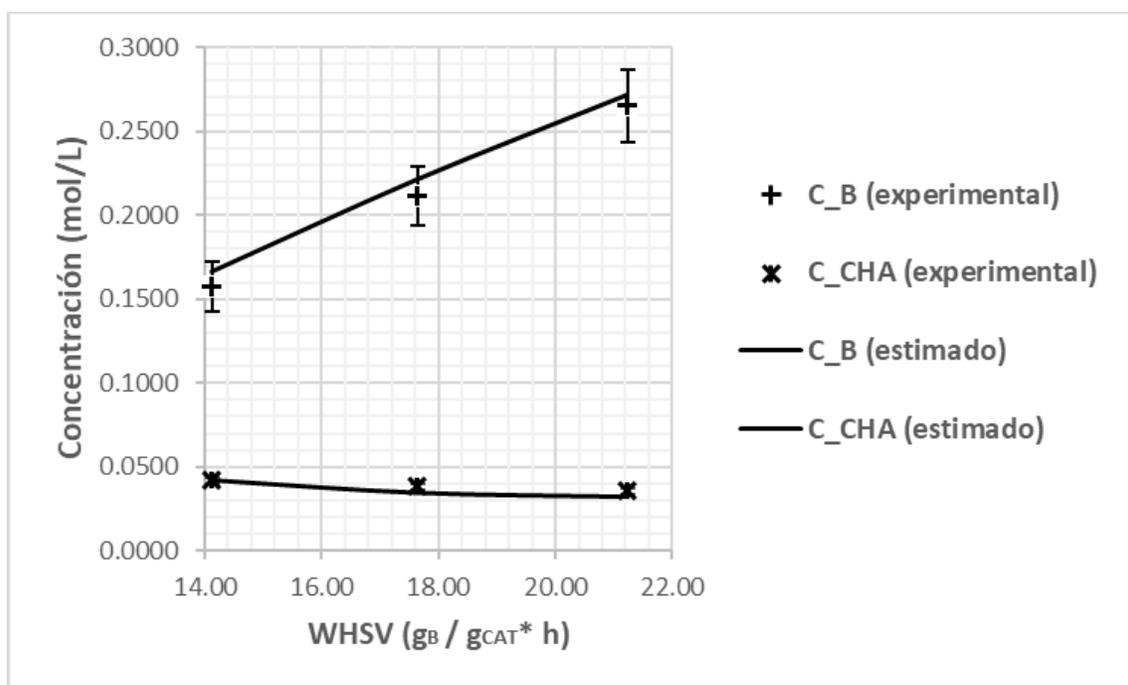


Figura 4.18. Distribución de productos de la reacción de hidrogenación de Benceno sobre el catalizador Ru/TiO₂. T=300 °C, P_{H₂}= 40 bar. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos calculados a partir del modelo propuesto.

CAPITULO V

5. CONCLUSIONES

El régimen cinético para la HDO de anisol se asegura para valores de $WHSV \geq 14.0$ $g_{ANI}/g_{CAT} \cdot h$. Es una zona donde se minimizan los problemas de transferencia de materia a la superficie del catalizador y la velocidad de reacción calculada no depende del flujo de anisol alimentado.

A 300 °C se lograron rendimientos de compuestos desoxigenados mayores al 95 %, siendo B y CHA los productos principales de reacción. La relación B/CHA depende fuertemente del tiempo de contacto entre la mezcla reactiva y el catalizador, el valor máximo observado para esta relación fue a $WHSV=15.3$ $g_{ANI}/g_{CAT} \cdot h$. Asimismo, la cantidad de hidrógeno disuelto en la fase líquida tuvo un efecto notorio en la selectividad de la HDO de anisol (velocidad de saturación de dobles enlaces) mas no en la actividad catalítica (velocidad de desoxigenación). Una de presión de H_2 de 30 bar condujo a mejores rendimientos de benceno (compuesto aromático desoxigenado).

El modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood propuesto para describir la HDO del Anisol ajustó satisfactoriamente con las observaciones experimentales. A partir de los parámetros cinéticos estimados se puede decir que la ruta de DMO tiene preferencia sobre la ruta de DME y que el paso de conversión del CHOL a CHA es el más rápido.

De acuerdo con los valores estimados de las constantes de equilibrio, el CHOL es el que presenta mayor afinidad a quimisorberse y reaccionar en la superficie del catalizador, seguido del Fenol. Esto último se traduce en un mayor rendimiento de compuestos desoxigenados.

REFERENCIAS

- [1] J.-P. Lange, Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1 (2007) 39-48.
- [2] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General*, 397 (2011) 1-12.
- [3] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General*, 199 (2000) 147-190.
- [4] E. Furimsky, Hydroprocessing challenges in biofuels production, *Catalysis Today*, 217 (2013) 13-56.
- [5] P. McKendry, Peter. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83 (2002). 37-46.
- [6] Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource Technology*, 124 (2012) 470-477.
- [7] D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 1792-1815.
- [8] R.P. Anex, A. Aden, F.K. Kazi, J. Fortman, R.M. Swanson, M.M. Wright, J.A. Satrio, R.C. Brown, D.E. Dugaard, A. Platon, G. Kothandaraman, D.D. Hsu, A. Dutta, Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways, *Energy & Fuels*, 89 (2010) S29-S35.
- [9] Maggi, R, y B Delmon, A review of catalytic hydrotreating processes for the upgrading of liquids produced by flash pyrolysis, *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions* 106 (1997) 109-113.
- [10] O.İ. Şenol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, 100 (2005) 331-335.

- [11] M.J. Girgis, B.C. Gates, Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 2021-2058.
- [12] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 87-92.
- [13] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044-4098.
- [14] R.N. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environ*, 115 (2012) 63-73.
- [15] D.C. Elliott, T.R. Hart, Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 631-637.
- [16] J.C. Hicks, Advances in C-O Bond Transformations in Lignin-Derived Compounds for Biofuels Production, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 2280-2287.
- [17] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, R.B. Gupta, S.D. Fernando, Influence of Pyrolysis Operating Conditions on Bio-Oil Components: A Microscale Study in a Pyroprobe, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 1191-1199.
- [18] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B. C. Gates and M. R. Rahimpour, Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic Hydrodeoxygenation, *Energy Environmental Science*, 7 (2014) 103-129.
- [19] K. Li, R. Wang and J. Chen, Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 854-863.
- [20] X. Zhu, L. L. Lobban, R. G. Mallinson and D. E. Resasco, Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst, *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 21-29.

- [21] R. C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, D. E. Block and B. C. Gates, Catalytic Conversion of Anisole: Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 817–820.
- [22] M. A. Gonzalez–Borja and D. E. Resasco. Energy Fuels, Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt–Sn Catalysts, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 4155–4162.
- [23] D. Otyuskaya, J. Thybaut, R. Lodeng and G. Marin, Anisole Hydrotreatment Kinetics on CoMo Catalyst in the Absence of Sulfur: Experimental Investigation and Model Construction, *Energy & Fuels*. 31 (2017) 7082-7092.
- [24] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, First ed., Springer, Berlin, 1996.
- [25] O.İ. Şenol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 277 (2007) 107-112.
- [26] A. Popov, E. Kondratieva, L. Mariey, J.M. Goupil, J. El Fallah, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts, *Journal of Catalysis*, 297 (2013) 176-186.
- [27] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the support of CoMo Sulfide Catalysts and of the addition of Potassium and Platinum on the catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *Journal of Catalysis*, 154 (1995) 288–298.
- [28] E. Laurent, B. Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/y-Al₂O₃ and NiMo/y -Al₂O₃ catalysts. II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide, *Applied Catalysis A General*, 109 (1994) 97–115.
- [29] J.A. Tavizón-Pozos, V.A. Suárez-Toriello, J. A. De Los Reyes, Hydrodeoxygenation of Phenol Over Sulfided CoMo Catalysts Supported on a Mixed Al₂O₃-TiO₂ Oxide, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14 (2016) 1211–1223.

- [30] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, R.N. Austin, B.G. Frederick, Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts, *Applied Catalysis A General*, 477 (2014) 64–74.
- [31] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10324-10334.
- [32] J. Wildschut, J. Arentz, C.B. Rasrendra, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Catalytic Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil: Model Studies on Reaction Pathways for the Carbohydrate Fraction, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28 (2009) 450- 460.
- [33] P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, A.D. Jensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1774–1785.
- [34] Y.C. Lin, C.L. Li, H.P. Wan, H.T. Lee, C.F. Liu, Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Rh-Based and Sulfided CoMo and NiMo Catalysts, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 890-896.
- [35] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catalysis Today*, 147 (2009) 239-246.
- [36] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, V. A. O’Shea, P. Pizarro, J. M. Coronado and D. P. Serrano, Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 91-100
- [37] S. Boonyasuwat, T. Omotoso, D.E. Resasco, S.P. Crossley, Conversion of Guaiacol over Supported Ru Catalysts, *Catalysis Letters*, 143 (2013) 783–791.
- [38] O.U. Valdés-Martínez, V.A. Suárez-Toriello, J.A. de los Reyes, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Support effect and metals interactions for NiRu/Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenol, *Catalysis Today*, 296 (2017) 219–227.

- [39] C.A. Mullen, A.A. Boateng, Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 2104-2109.
- [40] Q. Bu, H.W. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S.J. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y.P. Liu, J.M. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource Technol*, 124 (2012) 470-477.
- [41] A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catalysis Today*, 147 (2009) 239-246.
- [42] P.E. Ruiz, K. Leiva, R. Garcia, P. Reyes, J.L.G. Fierro, N. Escalona, Relevance of sulfiding pretreatment on the performance of Re/ZrO(2) and Re/ZrO(2)-sulfated catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol, *Applied Catalysis A:General*, 384 (2010) 78-83.
- [43] H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama, Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts, *Applied Catalysis A, General*, 391 (2011) 305-310.
- [44] E. Laurent, A. Centeno, B. Delmon, Coke Formation during the Hydrotreating of Biomass Pyrolysis Oils - Influence of Guaiacol Type Compounds, *Studies in surface science and catalysis*, 88 (1994) 573-578.
- [45] T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D.E. Block, B.C. Gates, Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 3417- 3427.
- [46] I.T. Ghampson, R. Canales, N. Escalona, A study of the hydrodeoxygenation of anisole over Re-MoO_x/TiO₂ catalyst, *Applied Catalysis A, General*, 549 (2018) 225-236.
- [47] T. N. Phan, C. H. Ko, Synergistic effects of Ru and Fe on titania-supported catalyst for enhanced anisole hydrodeoxygenation selectivity, *Catalysis Today*, 303 (2018) 219-226.
- [48] Y. Li, J. Fu and B. Chen, Highly selective hydrodeoxygenation of anisole, phenol and guaiacol to benzene over nickel phosphide, *RSC Advances*, 7 (2017) 15272-15277.

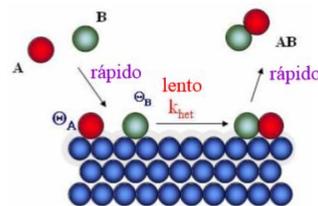
- [49] T. N. Phana, Y-K Park, I-G Lee, C. H. Ko, Enhancement of CeO bond cleavage to afford aromatics in the hydrodeoxygenation of anisole over ruthenium-supporting mesoporous metal oxides, *Applied Catalysis A, General*, 544 (217) 84-93.
- [50] R. C. Runnebaum, R. J. Lobo-Lapidus, T. Nimmanwudipong, D. E. Block and B. C. Gates, Conversion of anisole catalyzed by platinum supported on alumina, *Energy Fuels*, **25** (2011) 4776–4785.
- [51] T. Nimmanwudipong, R. C. Runnebaum, S. E. Ebeler, D. E. Block and B. C. Gates, Upgrading of Lignin-Derived Compounds: Reactions of Eugenol Catalyzed by HY Zeolite and by Pt/ γ -Al₂O₃, *Catalysis Letters.*, (2012) 142, 151–160.
- [52] A. Centeno, E. Laurent and B. Delmon, Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules, *Journal of Catalysis*, 154, (1995) 288–298.
- [53] F. E. Massoth, P. Politzer, M. C. Concha, J. S. Murray, J. Jakowski and J. Simons, Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 14283-14291.
- [54] S. Echeandia, P. L. Arias, V. L. Barrio, B. Pawelec and J. L. G. Fierro, Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2010) 1–12.
- [55] T. Nimmanwudipong, C. Aydin, J. Lu, R. C. Runnebaum, K. C. Brodwater, N. D. Browning, D. E. Block and B. C. Gates, *Catalysis Letters*, 142 (2012) 1190–1196.
- [56] R. C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, R. R. Limbo, D. E. Block and B. C. Gates, Conversion of 4-Methylanisole Catalyzed by Pt/ γ -Al₂O₃ and by Pt/SiO₂-Al₂O₃: Reaction Networks and Evidence of Oxygen Removal, *Catalysis Letters*, 142 (2012) 7–15.
- [57] L. Nie, D. E. Resasco, Kinetics and mechanism of m-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO₂ catalyst, *Journal of Catalysis*, 317 (2014) 22-29.

- [58] A. Sulman, L. Bomont¹, Kinetic and Thermodynamic Analysis of Guaiacol Hydrodeoxygenation, *Catalysis Letter*, 149 (2019) 2453-2467.
- [59] R. Rios Escobedo, “Efectos del precursor de rutenio y del tratamiento térmico previo a la reducción en catalizadores de Ru/TiO₂ evaluados en la hidroxigenación de fenol” (tesis maestría), Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México (2018).
- [60] M. A. Vannice, The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂/CO Mixtures over the Group VIII Metals, *Journal of Catalysis*, 31 (1975) 449-461.
- [61] H. F. Rase, *Chemical Reactor Design for Process Plants: Principles and techniques*, v. 1, Wiley (1977).
- [62] R. J. Berger, E. H. Stitt, G. B. Marin, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Chemical reaction kinetics in practice*, v. 5, Cleveland (2001).

APENDICES

A.1 Derivación de la expresión de velocidad de reacción basado en el Modelo Langmuir-Hinshelwood (Modelo de dos sitios catalíticos)

Se hizo un desarrollo general tomando en cuenta la siguiente reacción como ejemplo basándose en la figura:



Se propuso un modelo L-H con dos tipos de sitios catalíticos con las siguientes consideraciones:

- La adsorción molecular competitiva del anisol y de cada uno de los productos de la red de reacción (ver figura 3.2) ocurren en el mismo sitio catalítico.
- Inhibición por adsorción de agua (H₂O) y metanol (CH₃OH) despreciable, como mostraron Nie y Resasco [57].
- El hidrógeno se adsorbe disociativamente en el metal [60], pero no compete por los mismos sitios donde se adsorben las moléculas de anisol y/o productos de reacción. Como resultado, la co-adsorción de H puede ser considerada como una adsorción independiente en diferente sitio (S₁ y S₂) como se resume en la secuencia de pasos elementales presentados en la tabla A1.1 a partir de la red de reacción de anisol (figura 3.2).
- La reacción superficial es el paso controlante de la velocidad de reacción.

En esta sección se hizo un desarrollo general tomando en cuenta las reacciones presentadas en la tabla A1.1 bajo los supuestos mencionados anteriormente aplicados a la red de reacción del anisol propuesto en este proyecto (figura 3.2). La nomenclatura usada es la siguiente:

Anisol (A): Benceno (B): Ciclohexano (CHA): Ciclohexanol (CHOL) Metoxiciclohexano (MTCH): Fenol (F)

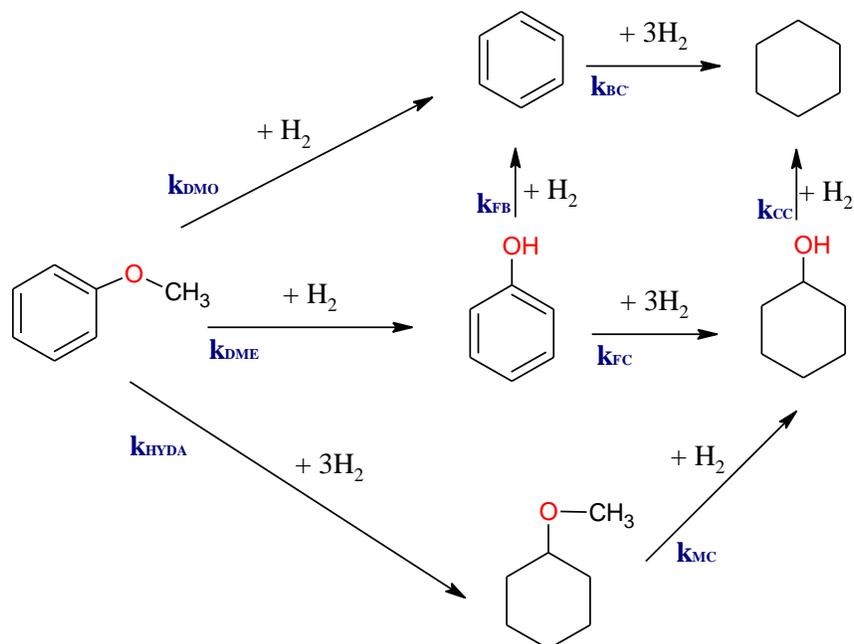


Figura 3.2. Red de reacción de conversión de anisole catalizada por Ru/TiO₂ (T=200-300°C, P=30-50 bar).

Tabla A1.1. Secuencia de pasos elementales para la conversión de anisole sobre Ru / TiO₂.

Adsorción/desorción	Reacciones
$A + S_1 \xrightleftharpoons{K_A} A - S_1$	$A - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{DMO}} B - S_1 + CH_3OH + 2S_2$
$B + S_1 \xrightleftharpoons{K_B} B - S_1$	$A - S_1 + 6H - S_2 \xrightarrow{k_{HYDA}} MTCH - S_1 + 6S_2$
$CHA + S_1 \xrightleftharpoons{K_{CHA}} CHA - S_1$	$A - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{DME}} F - S_1 + H_2O + 2S_2$
$MTCH + S_1 \xrightleftharpoons{K_{MTCH}} MTCH - S_1$	$B - S_1 + 6H - S_2 \xrightarrow{k_{BC}} CHA - S_1 + 4S_2$
$CHOL + S_1 \xrightleftharpoons{K_{CHOL}} CHOL - S_1$	$MTCH - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{MC}} CHOL - S_1 + CH_4 + 2S_2$
$F + S_1 \xrightleftharpoons{K_F} F - S_1$	$CHOL - S_1 \xrightarrow{k_{CC}} CHA - S_1 + H_2O$
	$F - S_1 + 2H - S_2 \xrightarrow{k_{FB}} B - S_1 + H_2O + 2S_2$
	$F - S_1 + 6H - S_2 \xrightarrow{k_{FC}} CHOL - S_1 + 6S_2$
$H_2 + 2S_2 \xrightleftharpoons{K_{H_2}} 2H - S_2$	

De acuerdo con el modelo de L-H, la velocidad de reacción superficial para el anisol viene dada por:

$$r_A = k_{\text{het}} C_{A-S_1} C_{H-S_2} \quad (\text{A1.1})$$

La velocidad de adsorción para el anisol y los productos de reacción se expresa como:

$$r_i^a = k_i^a C_i [S_1] \quad (\text{A1.2})$$

Donde: $i = A, B, CHE, CHA, MTCH, CHOL, F$

La velocidad de adsorción para H_2 está dada por:

$$r_{H_2}^a = k_{H_2}^a C_{H_2} [S_2]^2 \quad (\text{A1.3})$$

La velocidad de desorción para el anisol y los productos de reacción se expresa como:

$$r_i^d = k_i^d C_{i-S_1} \quad (\text{A1.4})$$

Donde: $i = A, B, CHE, CHA, MTCH, CHOL, F$

La velocidad de desorción para H_2 está dada por:

$$r_{H_2}^d = k_{H_2}^d (C_{H-S_2})^2 \quad (\text{A1.5})$$

En el equilibrio:

$$r_i^a = r_i^d \quad (\text{A1.6})$$

Haciendo validas A1.6 para el anisol y el H_2 resulta:

$$C_{A-S_1} = K_A C_A [S_1] \quad , \quad K_A = k_A^a / k_A^d \quad (\text{A1.7})$$

$$C_{H-S_2} = \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} [S_2] \quad , \quad K_{H_2} = k_{H_2}^a / k_{H_2}^d \quad (A1.8)$$

Sustituyendo A1.7 y A1.8 en A1.1 queda:

$$r_A = k_{het} K_A C_A [S_1] \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} [S_2] \quad (A1.9)$$

De un balance de sitios S_1 y S_2 de la monocapa:

$$C_{m-S_1} = [S_1] + \sum C_{i-S_1} = [S_1] \left(1 + \sum K_i C_i \right) \quad (A1.10)$$

$$C_{m-S_2} = [S_2] + C_{H-S_2} = [S_2] \left(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} \right) \quad (A1.11)$$

De donde:

$$[S_1] = \frac{C_{m-S_1}}{(1 + \sum K_i C_i)} \quad (A1.12)$$

Donde: $i = A, B, CHE, CHA, MTCH, CHOL, F$

Y:

$$[S_2] = \frac{C_{m-S_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})} \quad (A1.13)$$

Sustituyendo A1.12 y A1.13 en A1.9 queda:

$$r_A = \left(\frac{k_A' K_A C_A}{1 + \sum K_i C_i} \right) \left(\frac{\sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \right) \quad (A1.14)$$

Dado que la concentración de hidrogeno es superior a la cantidad consumida, esta permanece constante a lo largo de todo el reactor, por lo tanto, el último término de la ecuación anterior es una constante que puede ser sustituida por k_{DMO} dando:

$$r_A = \frac{k_A K_A C_A}{1 + \sum K_i C_i} \quad , \quad k_A = k_A' \left(\frac{\sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \right) \quad (A1.15)$$

Considerando el estado de pseudo-equilibrio y tomando en cuenta que la concentración de hidrógeno en el reactor es constante y se encuentra en exceso, se puede plantear una ecuación del tipo (A1.15) para cada uno de los compuestos involucrados considerando sus reacciones correspondientes:

$$r_A = \frac{d(C_A)}{d(h)} = -(k_{DMO} + k_{DME} + k_{HYDA})K_A C_A [S] \quad (A1.16)$$

$$r_B = \frac{d(C_B)}{d(h)} = (k_{DMO}K_A C_A + k_{FB}K_A C_A - k_{BC}K_B C_B)[S] \quad (A1.17)$$

$$r_F = \frac{d(C_F)}{d(h)} = (k_{DME}K_A C_A - k_{FB}K_F C_F - k_{FC}K_F C_F)[S] \quad (A1.18)$$

$$r_{MTCH} = \frac{d(C_{MTCH})}{d(h)} = (k_{HYDA}K_A C_A - k_{MC}K_{MTCH}C_{MTCH})[S] \quad (A1.19)$$

$$r_{CHOL} = \frac{d(C_{CHOL})}{d(h)} = (k_{FC}K_F C_F + k_{MC}K_{MTCH}C_{MTCH} - k_{CC}K_{CHOL}C_{CHOL})[S] \quad (A1.20)$$

$$r_{CHA} = \frac{d(C_{CHA})}{d(h)} = (k_{BC}K_B C_B + k_{CC}K_{CHOL}C_{CHOL})[S] \quad (A1.21)$$

Donde:

$$h = f(WHSV)$$

$$[S] = \frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_F C_F + K_{MTCH} C_{MTCH} + K_{CHOL} C_{CHOL} + K_{CHA} C_{CHA}} \quad (A1.22)$$

Este tipo de derivaciones depende de la naturaleza de cada reacción, y debe considerarse el catalizador, el paso limitante de un mecanismo de reacción, el número de sitios y reacciones simultáneas.

A.2 Precauciones Experimentales

Con el fin de identificar correctamente los productos de reacción de la HDO de anisol en la fase de análisis se decidió muestrear los productos de reacción posibles en la reacción entre el catalizador y los solventes utilizados. Para ello, se hizo reaccionar hexadecano y dodecano, por separado, con el catalizador Ru/TiO₂. La carga de rutenio usado en estas reacciones fue del 1.5 % w/w ya que, como concluyó Ríos Escobedo [59] en su trabajo de maestría, una carga de 1.5 % w/w tiene un efecto negativo en el crackeo del solvente (hexadecano) comparado con una carga de 0.5 % w/w. Las reacciones de los solventes se llevaron a cabo a 300 °C, 40 bar y WHSV de 4.0 g_{ANISOL} / g_{CAT}*h con una masa de catalizador de 100 mg.

Los resultados para hexadecano y dodecano se muestran a continuación:

- **Hexadecano**

El hexadecano tiene un TR (tiempo de retención) de 30.203 min. En la figura A.2-1 se ilustra el cromatograma obtenido a un tiempo de 2 h de reacción del hexadecano con el catalizador. En la figura se aprecian los picos de los productos de crackeo, en la tabla T.A.2-1 se resumen los TR de dichos productos. Es importante mencionar que los productos de crackeo del hexadecano no se traslapan con los productos de la red de HDO de anisol.

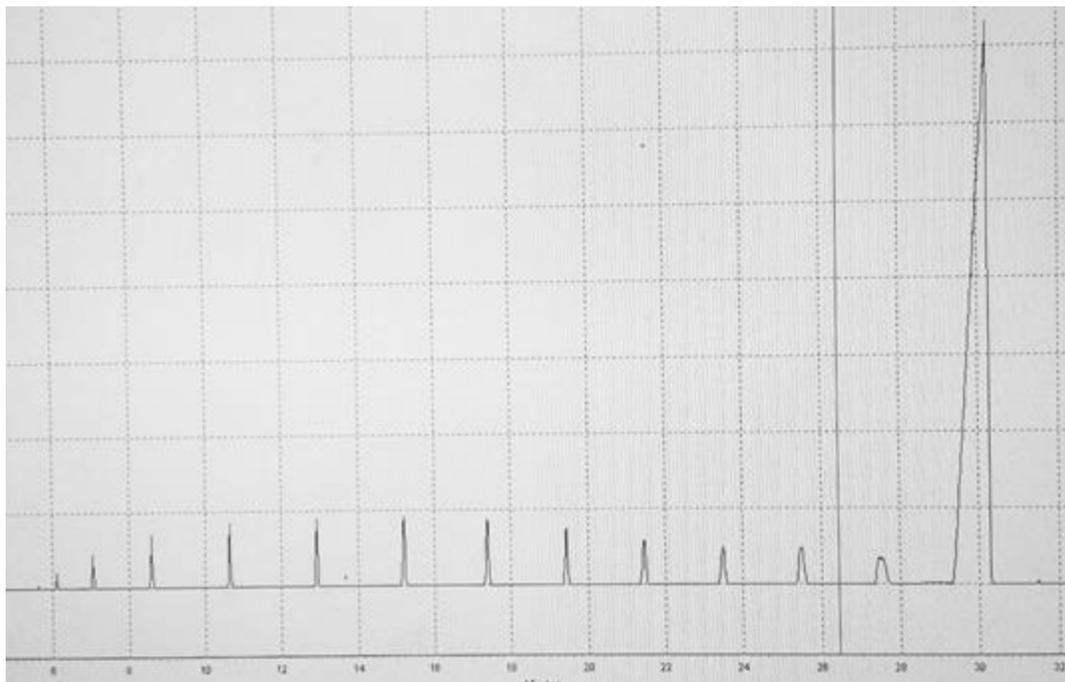


Figura A.2-1. Cromatograma de la reacción de hexadecano con Ru/TiO₂ (1.5 % w/w) a t=2 h.

Tabla T.A.2-1 tiempos de retención de los productos de crackeo del hexadecano.

Tiempo de retencion (TR)m	Area	%Area
5.407	1392805	0.00
5.616	9565432	0.03
6.108	38447689	0.13
6.789	2523331	0.01
7.048	89215162	0.31
8.066	845328	0.00
8.588	140411381	0.49
10.637	186619111	0.65
12.328	1064802	0.00
14.403	1504940	0.01
15.202	252080407	0.88
16.604	1495749	0.01
17.388	263011821	0.91
18.689	1655433	0.01
19.440	257926620	0.90
20.695	1829084	0.01
21.462	245206775	0.85
22.722	1931527	0.01
23.754	259876392	0.90
25.824	239887045	0.83
27.854	229640265	0.80
30.203	26578197473	92.27

- **Dodecano**

El dodecano tiene un TR de 22.060 min. En la figura A.2-2 se ilustra el cromatograma obtenido a un tiempo de 2 h de reacción del dodecano con el catalizador. En la figura se aprecian los picos de los productos de crackeo, en la tabla T.A.2-2 se resumen los TR de dichos productos. Es importante mencionar que los productos de crackeo del dodecano, al igual que el hexadecano, tampoco se traslapan con los productos de la red de HDO de anisol.

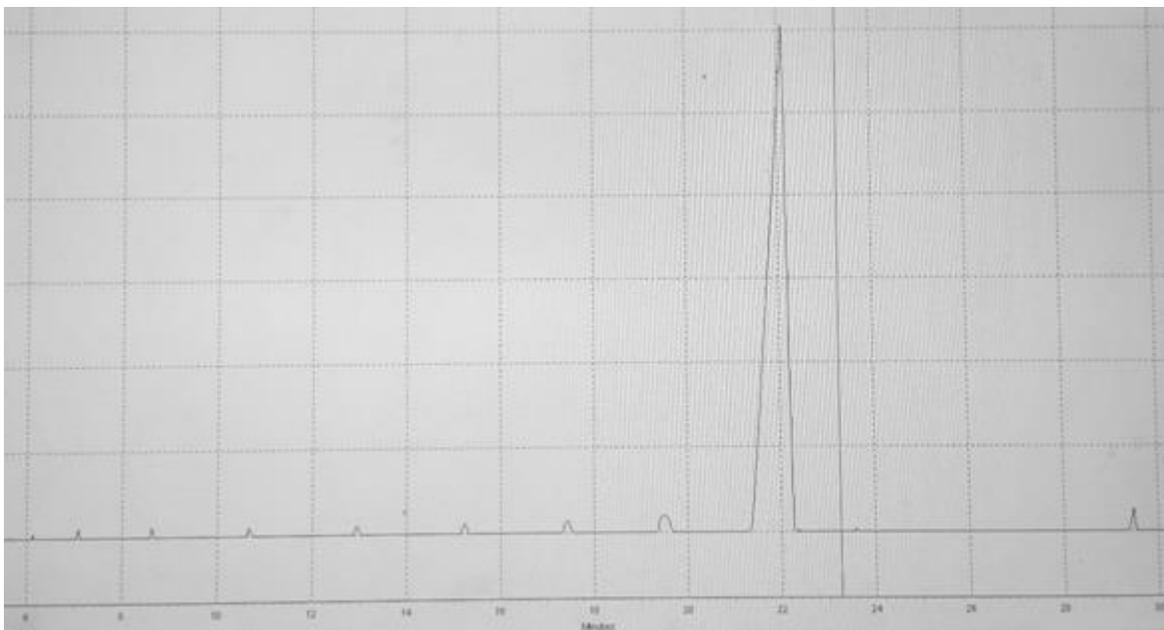


Figura A.2-1. Cromatograma de la reacción de dodecano con Ru/TiO₂ (1.5 % w/w) a t=2 h.

Tabla T.A.2-2 tiempos de retención de los productos de crackeo del dodecano.

Tiempo de retencion (TR)m	Area	%Area
5.624	3125504	0.01
6.118	15008745	0.06
6.797	2060224	0.01
7.064	38052384	0.15
8.608	59759303	0.23
10.651	76659602	0.30
12.930	88707929	0.35
15.225	113144047	0.44
17.409	176455850	0.69
18.717	1671947	0.01
19.459	405028996	1.58
20.858	12250531	0.05
22.060	24455060072	95.27
22.927	7215935	0.03
23.575	16417756	0.05
25.457	3906724	0.02
27.423	5046346	0.02
29.473	192798516	0.75



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00134

Matrícula: 2173812074

MODELADO CINÉTICO DE LA
HIDRODESOXIGENACIÓN DE
ANISOL CON CATALIZADORES
Re: TiO_2

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 28 del mes de febrero del año 2020 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR
DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO
DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ



VICTOR MARTINEZ JIMENEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: VICTOR MARTINEZ JIMENEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR

VOCAL

DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO

SECRETARIO

DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ