



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio sobre la eliminación
de moléculas oxigenadas y
nitrogenadas presentes en
biocrudo a partir de
microalgas**

TESIS

Que para obtener el título de

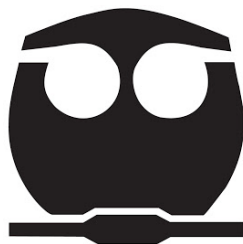
Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Carlos Alberto Salas Yáñez

Director de Tesis

Dr. Rogelio Cuevas García



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Rogelio Cuevas García

VOCAL: Profesor: Pedro Roquero Tejeda

SECRETARIO: Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo

1er. SUPLENTE: Profesor: Aline Villarreal Medina

2° SUPLENTE: Profesor: Héctor Javier Martínez Grimaldo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Rogelio Cuevas García

SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):

SUSTENTANTE (S):

Carlos Alberto Salas Yáñez

Dedicatoria

Para mamá, para papá, para Cin, por Brownie, por Jojo, por Pipa.

Agradecimientos

Le agradezco todo lo que he logrado a mi familia, a mi papá por siempre tener un espacio en su mente para mí, a mi mamá por siempre estar para impulsarme, a mi hermana por las subidas de ánimo y hacer este camino menos solitario.

También le agradezco a mis abuelos y a mis tíos, quienes me apoyaron en los momentos más críticos de mi carrera.

Además de agradecerle al Dr. Rogelio por la paciencia, amabilidad y ganas de ayudarme a empezar y concluir este trabajo, sin él esto no sería posible.

Índice

Nomenclatura	6
Introducción.....	7
Antecedentes	16
Catalizadores en el hidrotratamiento (HDT).....	31
Molibdeno en catalizadores sulfurados.....	32
Estudio de los procesos de hidroxidación (HDO) en compuestos modelo de biomasa	33
Rutas de reacción en la literatura.....	34
Estudios Cinéticos.....	35
Objetivos	37
Hipótesis.....	37
Investigación Previa	38
Experimental	41
Mezcla de moléculas oxigenadas.	41
Pruebas de actividad catalítica.	41
Determinaciones Cinéticas	44
Resultados.	45
Análisis cromatográfico e identificación de los productos de reacción.....	45
Conversiones para el catalizador NiMo	48
Conversiones para el catalizador CoMo	50
Esquemas de reacción.....	52
Efecto de la presencia de piridina	54
Ajuste de las cinéticas.....	57
Catalizador NiMo.	57
Catalizador CoMo	59
Ecuación de Arrhenius.	61
Ajuste de ecuaciones LHHW.	63
Discusión de los resultados.....	78
Conclusiones.....	80
Bibliografía	81

Nomenclatura

NiMo	Catalizador de NiMo/Al ₂ O ₃ presulfurado
CoMo	Catalizador de CoMo/Al ₂ O ₃ presulfurado
% m/m	Porcentaje masa sobre masa
psia	Libras por pulgada cuadrada absolutas
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
k_i	Constante cinética dependiente de la temperatura
min	Minutos
pA	Picoamperes
X	Conversión
T	Temperatura
K_i	Constante de equilibrio para la formación del compuesto i
C_i	Concentración de compuesto i
PgC	Petagramo de Carbono
ppm	Partes por millón

Introducción

El cambio climático es uno de los riesgos más importantes a los que se enfrenta la humanidad. En la conferencia de las Naciones Unidas sobre el cambio climático celebrada en París a fines del año 2015, 195 países acordaron un plan para reducir las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero, con el objetivo de limitar el aumento de la temperatura global por debajo de los 2 °C, respecto al año 1978 (<https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>). Así, el vínculo entre el CO₂ y el calentamiento global ha llamado la atención de científicos, público en general y en consecuencia de políticos. Esto a través del conocido "efecto invernadero". De manera sucinta este último término se puede entender de la siguiente manera: La radiación solar pasa en gran medida sin obstáculos a través de la atmósfera, calentando la superficie de la Tierra. A su vez, la energía se reemite en forma infrarroja, de la cual gran parte es absorbida por el CO₂ y el vapor de agua atmosféricos, Entonces no toda la radiación solar que llega a la tierra se emite fuera de la tierra y entonces la tierra gana en el contenido de energía. Se estima que, sin este efecto invernadero natural, la temperatura media de la superficie terrestre se desplomaría a unos -21 °C, temperatura considerablemente desagradable en comparación a la actual. (Anderson, T. R., Hawkins, E. 2016).

Se estima que el aumento en la concentración de dióxido de carbono atmosférico es responsable de aproximadamente dos tercios del desequilibrio energético total que está provocando el aumento de la temperatura de la Tierra. Desde 1850 hasta 2018, se emitieron 440 ± 20 Petagramos de Carbono o PgC ($1 \text{ PgC} = 10^{15} \text{ gC}$) como CO₂ de la quema de combustibles fósiles. Solo en 2018, las emisiones globales de combustibles fósiles alcanzaron un récord en las emisiones de 10 ± 0.5 PgC. Si bien la biosfera terrestre puede considerarse como un sumidero del CO₂ porque parte se consume por los vegetales, parte se ha disuelto parcialmente en los océanos del mundo y otra parte se consume por los organismos autótrofos de los océanos. Resulta que, estimados actuales señalan que aproximadamente la mitad del CO₂

emitido desde 1850 permanece en la atmósfera. El desbalance ocurre con el CO₂ emitido con el uso de los combustibles fósiles, las emisiones causadas con los cambios en el uso de la tierra, como la deforestación y otras causas de origen humano (Friedlingstein et al. 2019). Estos datos indican entonces que, el CO₂ es uno de los gases de efecto invernadero más importantes de la Tierra. Si bien, absorbe menos calor por molécula que otros gases de efecto invernadero como el metano o el óxido nitroso, resulta que es más abundante y permanece en la atmósfera por mucho más tiempo. Al efecto invernadero, también debemos agregar la contribución del vapor de agua, el vapor de agua absorbe radiación a longitudes de onda de energía térmica diferentes del CO₂. Pero se considera al CO₂ como el principal contribuyente al calentamiento global.

La concentración de CO₂ está aumentando principalmente debido a la combustión de los combustibles fósiles para obtener energía. Los combustibles fósiles como el carbón y el petróleo contienen carbono que las plantas extrajeron de la atmósfera a través de la fotosíntesis a lo largo de millones de años; estamos devolviendo ese carbono a la atmósfera en unas pocas decenas de años. Aunado a esto, el consumo mundial de energía aumenta a medida que disminuyen los recursos fósiles. Entonces nos encontramos con dos problemas enormes, por un lado, el peligro inminente que provoca que un gas como el contenido de CO₂ en la atmósfera siga en constante crecimiento porque requerimos energía y, por otro lado, que esos mismos combustibles fósiles se estén acabando, siendo que la demanda de energía mundial aumenta independientemente.

Por estas razones, el estudio de las energías renovables es de gran interés en todo el mundo. En específico, hacia la producción de biocombustibles. Los biocombustibles son recursos energéticos obtenidos por el ser humano a partir de materias producidas recientemente por seres vivos, a las cuales se les denomina "biomasa". Pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos, y su finalidad es liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante una reacción de combustión. Además de disminución en emisiones de CO₂ en general, las emisiones de óxidos de azufre son prácticamente eliminadas con el uso de

biocombustibles el presente trabajo estudiará alternativas para empujar la disminución de emisiones de óxidos de nitrógeno. Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo con el insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos. Esta clasificación se realiza por generaciones.

Las generaciones de biocombustibles son las siguientes:

Primera generación:

Los biocombustibles de primera generación se producen directamente a partir de cultivos alimentarios extrayendo los aceites para su uso en biodiésel o produciendo bioetanol mediante fermentación (UN Report, Sustainable Bioenergy. 2012). Los cultivos como el trigo y el azúcar son la materia prima más utilizada para el bioetanol, mientras que la colza ha demostrado ser un cultivo muy eficaz para su uso en biodiesel. Sin embargo, los biocombustibles de primera generación tienen varios problemas asociados. Existe un gran debate sobre su beneficio real en la reducción de gases de efecto invernadero y las emisiones de CO₂ debido al hecho de que algunos biocombustibles pueden no producir ganancias netas de energía, en otras palabras, liberan más carbono en las distintas etapas del proceso de producción que la captura de su materia prima en su crecimiento. Sin embargo, el tema más polémico con los biocombustibles de primera generación es "combustible frente a alimentos". Como la mayoría de los biocombustibles se producen directamente a partir de cultivos alimentarios, el aumento de la demanda de biocombustibles ha provocado un aumento de los volúmenes de cultivos que se desvían del mercado mundial de alimentos. A esto se le ha atribuido el aumento global de los precios de los alimentos durante los últimos años. (biofuel.org.uk). Algunos ejemplos de biocombustibles de primera generación son los siguientes:

Biodiésel: Es el tipo de biocombustible más utilizado en los países europeos. Este tipo de biocombustible se produce principalmente mediante un proceso llamado transesterificación. El biodiésel tiene propiedades similares al diésel mineral y químicamente es un éster, industrialmente se conoce, como ácido graso de alcoholes. Generalmente, la transesterificación se realiza en fase homogénea y a

nivel industria se produce en fase homogénea después de mezclar la biomasa con metanol e hidróxido de sodio (catalizador).. El biodiésel se utiliza con mucha frecuencia para los distintos motores diésel después de mezclarse con diésel mineral. Ahora, en muchos países, los fabricantes de motores diésel se aseguran de que el motor funcione bien incluso con biodiésel.

Biogás: El biogás se produce principalmente después de la digestión anaeróbica de los materiales orgánicos. El biogás también se puede producir con la biodegradación de materiales de desecho que se introducen en digestores anaeróbicos que producen biogás. El residuo o el subproducto se pueden utilizar fácilmente como abono o fertilizantes para uso agrícola. El biogás producido es muy rico en metano que se puede recuperar fácilmente mediante el uso de sistemas mecánicos de tratamiento biológico. Una forma menos limpia de biogás es el gas de vertedero que se produce mediante el uso de digestores anaeróbicos naturales, pero la principal precaución del proceso es que estos gases pueden ser una amenaza grave si se escapan a la atmósfera.

Bioalcoholes: Son alcoholes producidos por el uso de enzimas y microorganismos mediante el proceso de fermentación de almidones y azúcares. El bioetanol es el tipo de bioalcohol más común, mientras que el biobutanol y el biopropanol son algunos de los menos conocidos. A veces, el biobutanol también se conoce como un reemplazo directo de la gasolina porque puede usarse directamente en los distintos motores de gasolina. El biobutanol se produce mediante el proceso de fermentación ABE, y algunos de los experimentos también han demostrado que el butanol es un combustible más eficiente desde el punto de vista energético y puede utilizarse directamente en los distintos motores de gasolina.

Segunda generación:

Los biocombustibles de segunda generación se han desarrollado para superar las limitaciones de los biocombustibles de primera generación. Se producen a partir de cultivos no alimentarios (como la madera), residuos orgánicos, residuos de cultivos

alimentarios y cultivos de biomasa específicos, eliminando así el principal problema de los biocombustibles de primera generación (UN Report, Sustainable Bioenergy. 2012). Los biocombustibles de segunda generación también tienen como objetivo ser más competitivos en cuanto a costos en relación con los combustibles fósiles existentes (Review of EU Biofuels Directive. 2006). Las evaluaciones del ciclo de vida de los biocombustibles de segunda generación también han indicado que aumentarán las "ganancias netas de energía" frente a otra de las principales limitaciones de los biocombustibles de primera generación.

En general, la diferencia entre los biocombustibles de primera generación y los de segunda generación es de insumos, y de la tecnología utilizada para procesarlos. A diferencia del apartado anterior sobre combustibles de primera generación, el cuál muestra ejemplos de los biocombustibles obtenidos, aquí se enuncia un esbozo de las tecnologías de proceso de la segunda generación de biocombustibles:

Conversión termoquímica:

La primera ruta termoquímica se conoce como gasificación. La gasificación no es una tecnología nueva y se ha utilizado ampliamente en combustibles fósiles convencionales durante varios años. Las tecnologías de gasificación de biomasa para biocombustibles de segunda generación se han modificado ligeramente para adaptarse a las diferencias en las existencias de biomasa. Mediante la gasificación, los materiales a base de carbono se convierten en hidrógeno y con los subproductos monóxido de carbono y dióxido de carbono. Este proceso es diferente de la combustión porque en él oxígeno es limitado. El gas resultante se denomina gas de síntesis o syngas. Luego, el gas de síntesis se usa para producir energía o calor. En este proceso se utilizan biomasa como la madera, licor negro, licor marrón y otras materias primas.

La segunda ruta termoquímica se conoce como pirólisis. La pirólisis también tiene una larga historia de uso con combustibles fósiles. La pirólisis se lleva a cabo en ausencia de oxígeno y, a menudo, en presencia de un gas inerte como el halógeno. El combustible generalmente se convierte en dos productos: alquitrán y carbón. La

madera y otros cultivos energéticos se pueden utilizar como materia prima para producir aceite vegetal mediante pirólisis.

Una tercera reacción termoquímica, llamada torrefacción o licuefacción, es muy similar a la pirólisis, pero se lleva a cabo a temperaturas más bajas. El proceso tiende a producir mejores combustibles para su uso posterior en gasificación o combustión. La licuefacción se utiliza a menudo para convertir la materia prima de biomasa en una forma que sea más fácil de transportar y almacenar.

Conversión bioquímica:

Se están adaptando varios procesos biológicos y químicos para la producción de biocombustible a partir de materias primas de segunda generación. La fermentación con bacterias únicas o modificadas genéticamente es particularmente popular para materias primas de segunda generación como gas de vertedero y desechos municipales.

Cuarta generación:

Los biocombustibles de la cuarta generación están destinados no solo a producir energía sostenible, sino también a una forma de capturar y almacenar CO₂. Los materiales de biomasa, que han absorbido CO₂ mientras crecían, se convierten en combustible utilizando los mismos procesos que los biocombustibles de segunda generación. Este proceso se diferencia de la producción de segunda y tercera generación, ya que en todas las etapas de producción el CO₂ se captura mediante procesos como la combustión de oxi-combustible (E, Schmetz). El dióxido de carbono puede luego ser secuestrado almacenándolo en viejos campos de petróleo y gas o acuíferos salinos. Esta captura de carbono hace que la producción de biocombustibles de cuarta generación sea carbono negativo en lugar de simplemente carbono neutral, ya que "bloquea" más carbono del que produce. Este sistema no solo captura y almacena CO₂ de la atmósfera, sino que también reduce las emisiones de CO₂ al reemplazar los combustibles fósiles.

Tercera generación:

La tercera generación de biocombustibles se basa en mejoras en la producción de biomasa. Aprovecha cultivos energéticos especialmente diseñados, como las algas (algas propiamente dichas o macroalgas) y las microalgas (algas generalmente unicelulares), como fuente de energía (Chisti, Y. et al. 2007). Las macroalgas y las microalgas producen aproximadamente el 50% del O₂ del planeta, y son una fuente de biomasa renovable y verde. Una ventaja de usar algas es que éstas “cierran” el ciclo del carbono a diferencia de la quema de los combustibles fósiles. Es decir, cuando se quema un combustible fósil se liberan varios gases, uno de estos es el CO₂ (un gas de efecto invernadero); pero, en el caso de las microalgas, estas consumen al CO₂ para su crecimiento y multiplicación; con el procesamiento de las microalgas se genera combustible, que al usarla libera CO₂ en la cantidad que originalmente fue consumida. Otras ventajas del uso de microalgas, en comparación a cultivos agrícolas o fuentes vegetales, es que forma mayor cantidad de biomasa por área de cultivo, se pueden cultivar con un alto contenido lipídico, ciclos reproductivos más cortos y mayor absorción de nutrientes. Las algas se cultivan para que actúen como materia prima de bajo costo, alta energía y totalmente renovable. Las microalgas también se pueden cultivar utilizando tierra y agua inadecuadas para la producción de alimentos, lo que reduce la tensión en las fuentes de agua ya agotadas. Incluso se ha utilizado el uso de aguas residuales como medio de cultivo para las microalgas procesadas (Nava Bravo, 2019) lo que se ha propuesto para disminuir los costos del crecimiento de la microalga, para eliminar nutrientes y mejorar el ciclo del carbono al limpiar el agua. En resumen, la biomasa de microalgas es un recurso muy prometedor como fuente de biomasa para producir biocombustibles.

Un beneficio adicional de los biocombustibles a base de microalgas es que el biocombustible obtenido se puede fabricar en una amplia gama de combustibles.

La gama de combustibles que pueden derivarse de las microalgas y algas incluye:

- Biodiesel
- Butanol
- Gasolina
- Metano
- Etanol
- Aceite vegetal
- Combustible para aviones

La diversidad no es lo único que tienen las microalgas en términos de potencial de combustible. Otra propiedad favorable de las microalgas es la diversidad de formas en que se pueden cultivar. Las algas se pueden cultivar de cualquiera de las siguientes formas.

- Estanques abiertos
- Sistemas de circuito cerrado
- Fotobiorreactores:

Cabe resaltar que los tres sistemas indican que las microalgas pueden cultivarse en casi cualquier lugar donde las temperaturas sean lo suficientemente cálidas. Esto significa que ninguna tierra agrícola debe verse amenazada por las microalgas. Incluso se han utilizado sistemas de circuito cerrado y fotobiorreactores en entornos desérticos. Además, las microalgas se pueden cultivar en aguas residuales, lo que significa que pueden ofrecer beneficios secundarios al ayudar a digerir los desechos municipales y evitar ocupar tierras adicionales.

Se han realizado numerosas investigaciones sobre el uso de microalgas para producir biocrudo y la factibilidad de ese proceso ya no está en discusión. El siguiente paso es la construcción de las plantas piloto e industriales del proceso. Para dar ese paso es necesaria información sobre la cinética de reacción en la hidrolíquificación. Por otro lado, la calidad del biocrudo depende de la cantidad de compuestos oxigenados y nitrogenados, ya que los compuestos oxigenados disminuyen el poder calorífico del combustible y los nitrogenados producen óxidos

de nitrógeno que son contaminantes importantes. Por lo que es imperativo eliminarlos. Sin embargo, el problema es que, como toda materia orgánica, su composición es extremadamente compleja, por ejemplo, en un biocrudo proveniente de microalgas biocrudo se han detectado más 380 compuestos oxigenados y/o nitrogenados e identificado sin dudas más de 80 (Nava Bravo, 2019). Por lo que describir las rutas de reacción es en este momento imposible.

Como alternativa se pudieran estudiar las cinéticas de algunos compuestos modelo, para empezar a describir las posibles reacciones que se presenten. Pero, se debe señalar que el contenido de nitrogenados y oxigenados es muchísimo mayor en el biocrudo que el crudo fósil. Y por el momento se desconoce si el tipo de moléculas es el mismo.

Anteriormente en la UNICAT se estudió la posibilidad de la obtención de biocrudo a partir de microalgas; lo cual se realizó con éxito. Sin embargo, respecto a la calidad del biocrudo, se detectó que existe un alto contenido de compuestos oxigenados (por el procesamiento de carbohidratos) y compuestos nitrogenados (proteínas). En especial destacan, por su alta concentración, dos compuestos el indol y el pirrol.

Desde hace tiempo la UNICAT ha desarrollado catalizadores de hidrotratamiento¹ para tratar con éxito diversos cortes de crudo: gasolina, diesel, gasóleo ligero, gasóleo pesado o incluso crudos pesados. Los catalizadores han mostrado que son capaces de eliminar los compuestos nitrogenados; pero, de cortes de crudo fósil. La teoría indica que también pueden disminuir el contenido de compuestos oxigenados. Por lo que en este trabajo se evaluarán moléculas relativamente simples; pero en grupo para descubrir los posibles esquemas cinéticos iniciales para el procesamiento del crudo con catalizadores de hidrotratamiento.

¹ Los catalizadores de hidrotratamiento comunes están formados por Mo sobre alúmina promovidos con Co o Ni

Antecedentes

Las algas son organismos fotosintéticos que crecen en una variedad de hábitats acuáticos, incluidos lagos, ríos, océanos e incluso aguas residuales. Pueden tolerar una amplia gama de temperaturas, salinidades y valores de pH; diferentes intensidades de luz; y condiciones en embalses o desiertos y pueden crecer solos o en simbiosis con otros organismos (Barsanti, L. et al. 2008). Las algas se clasifican en términos generales como Rhodophyta (alga roja), Phaeophyta (alga marrón) y Chlorophyta (alga verde) y se clasifican por tamaño como macroalgas o microalgas. Las macroalgas (algas marinas) son algas multicelulares de gran tamaño, visibles a simple vista, mientras que las microalgas son células individuales microscópicas y pueden ser procariotas, similares a las cianobacterias (Chloroxybacteria), o eucariotas, similares a las algas verdes (Chlorophyta). Las microalgas producen una amplia gama de bio-productos, que incluyen polisacáridos, lípidos, pigmentos, proteínas, vitaminas, compuestos bioactivos y antioxidantes (Brennan, L. et al. 2010). Las microalgas también pueden utilizarse como suplementos para la salud, productos farmacéuticos y cosméticos (Das, P. et al. 2011). Estas también tienen aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales y la mitigación del CO₂ atmosférico.

Siendo una fuente rica en compuestos de carbono, las microalgas pueden generar biocombustibles con su procesamiento. El interés en las microalgas como materia prima renovable y sostenible para la producción de biocombustibles ha inspirado un nuevo enfoque en la biorrefinería. Se pueden utilizar técnicas de mejora del crecimiento e ingeniería genética para mejorar su potencial como fuente futura de bio-productos renovables.

Las microalgas son fáciles de cultivar, evitando el uso para su cultivo de la tierra arable, tienen un crecimiento rápido, alto contenido de lípidos y otras características de valor agregado. Las microalgas pueden crecer utilizando aguas residuales y tienen una alta capacidad de secuestro de CO₂. (Okoro, V., Azimov, U. et.al. 2019).

El cultivo de microalgas se realiza generalmente en dos tipos de sistemas: estanques abiertos (ORW – Open Raceways) o fotobiorreactores (PBR – Photobioreactors). Los ORW son estanques poco profundos (entre 10 y 50 cm de profundidad). Pueden construirse en hormigón o simplemente tallados en el suelo y pueden recuperarse mediante un revestimiento de plástico de polietileno de alta densidad (HDPE) o cloruro de polivinilo (PVC). Los estanques generalmente están abiertos, pero pueden protegerse bajo un invernadero. Este tipo de sistema se usa comúnmente en la industria para producir microalgas utilizadas como productos alimenticios (Morales, M., et. al. 2019). Los PBR son sistemas cerrados que permiten la intensificación de la cultivación. Existen numerosos tipos y diseños muy diferentes de PBR. Pueden ser tubulares (TPBR) o de paneles planos (FPBR), o de forma más rústica hecho de simples bolsas de polietileno empapadas en un baño de agua termostático.

El biocombustible derivado de las algas plantea un tema muy debatido, ya que la producción es uno de los procesos más costosos que pueden imponer la sostenibilidad de los biocombustibles a base de algas. Hay dos limitaciones principales a la producción a granel de microalgas para biocombustibles: costosos sistemas de cultivo con altos costos de capital y altos requisitos de energía para la mezcla y el intercambio de gases; y el costo de la cosecha para lograr una concentración factible de sólidos de algas (Show, K.-Y., et al. 2019)

Las etapas principales para la obtención de microalgas son el cultivo, el cosechado, concentración y secado. La Figura 1 describe el proceso desde las entradas al proceso hasta la cosecha y secado de microalgas.

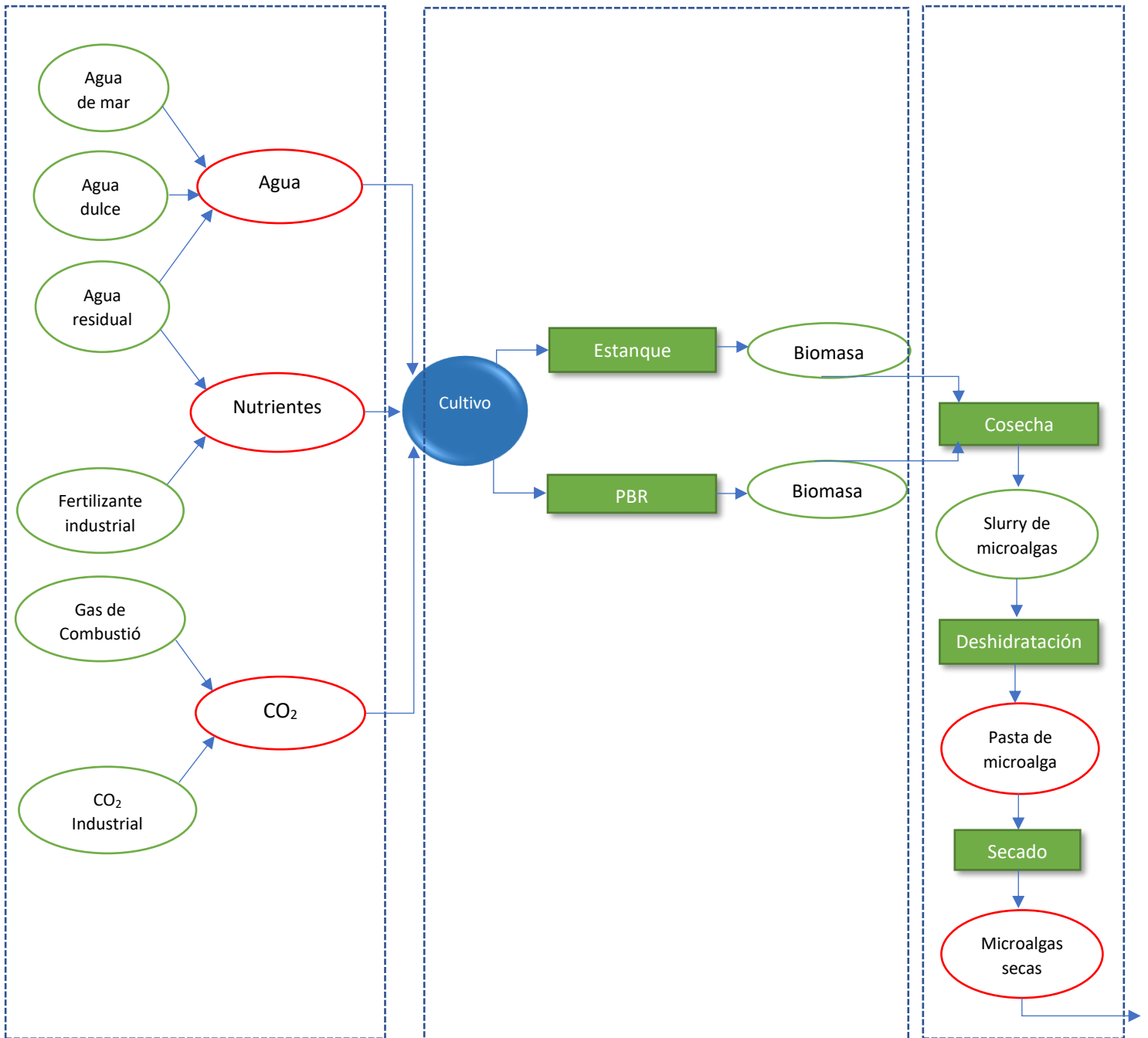


Figura 1. Diagrama de sistema para entradas al proceso hasta la cosecha y secado de microalgas.

Cultivo

La elección del medio de cultivo se puede realizar independientemente del sistema de cultivo. Dependiendo de la especie elegida, las algas se pueden cultivar en agua dulce, agua salobre o agua de mar. La composición mineral, la relación C/N y la tasa de crecimiento de las microalgas varían naturalmente según las condiciones ambientales (luz y temperatura), disponibilidad de nutrientes o aparición de estrés. Por ejemplo, la falta de nitrógeno induce para algunas especies el almacenamiento de lípidos. Sin embargo, el aumento del contenido de lípidos se hace en detrimento de la división celular y, en consecuencia, la productividad masiva es más baja. Cabe destacar que todas estas propiedades están correlacionadas y no puede determinarse sobre la base de supuestos o fuentes independientes.

Cosechado de las microalgas

Debido a la baja concentración en agua de las microalgas, estas se deben concentrar antes de su utilización. Uno de los principales cuellos de botella para la producción de bioenergía a partir de microalgas se encuentra en el paso de concentración.

Las microalgas se pueden recolectar por diferentes métodos: filtración, centrifugación, flotación, floculación, sedimentación por gravedad, proceso electrolítico, electroforesis y separación magnética; cada método tiene sus ventajas y desventajas mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los distintos métodos de cosecha

Método de Cosecha	Ventajas	Desventajas
Filtración	Disponibilidad de variedad de filtros y membranas, confiables, fáciles de aplicar, bajos requerimiento de energía, los materiales intracelulares permanecen intactos, la biomasa tiene una recuperación del 70% al 90%.	Depende de la especie, bueno para especies de gran tamaño, posible ensuciamiento, alto costo de operación.
Flotación	Bueno para gran escala, se puede combinar con transferencia gaseosa, el proceso es más rápido que la sedimentación, recuperación de biomasa del 50% al 90%, bajo costo y bajo requisito de espacio.	Dependiendo de la especie, se necesitan floculantes.
Centrifugación	Muy confiable, el proceso es rápido, recuperación de biomasa de más del 90%, aplicado a todas especies de microalgas, bueno para la recuperación de productos de alto valor.	Alto costo de equipo y mantenimiento, gran demanda de energía, riesgo de daño celular, inadecuado para gran escala.
Floculación	El costo puede ser bajo y variable, gran variedad de floculantes disponibles, recuperación de biomasa de más del 90%, el daño celular es menor, bajo requerimiento de energía, aplicado para una alta variedad especies de algas, la técnica es fácil.	Contaminación química, la dosis de floculante puede ser alta, eliminación de los floculantes pueden ser difíciles, los flóculos pueden tardar más en asentarse, el pH dependiente, la reutilización del medio de cultivo es un desafío.

Electrofloculación	Bajo requerimiento de energía en comparación con la centrifugación. Recuperación de biomasa de más del 90%, aplicado a todas las especies de microalgas, no se necesitan productos químicos.	Contaminación por iones metálicos, constante reemplazo de electrodos, alto costo de mantenimiento puede formarse cloro mediante el tratamiento del agua de mar.
Separación Magnética	El proceso es muy rápido, de bajo costo, se puede combinar con otros métodos, recuperación de biomasa de más del 90%.	La biomasa necesita modificaciones, la separación de la biomasa puede ser un desafío.

Un solo método no tiene una alta eficiencia en el cosechado para todas las especies de microalgas. Hasta la fecha, la centrifugación se considera uno de los métodos más comunes con una eficiencia de recolección superior al 98%. Sin embargo, el alto costo de capital inicial y el alto consumo de energía dificultan la adopción de este proceso. La floculación se considera la más rentable y preferible en algunos medios para la cosecha. La combinación de dos técnicas, p. Ej. Floculación con sedimentación puede mejorar la recuperación de biomasa a un nivel de costo razonable.

Después de la concentración y deshidratación de la biomasa de microalgas, la suspensión deshidratada se seca para su estabilidad, uso final, extracción u otro procesamiento posterior. Por ejemplo, las microalgas deben estar completamente secas antes de alimentar una prensa para obtener aceite de algas, que luego podría ser transformado en biodiesel. En particular, las técnicas de secado más factibles deben diseñarse para eliminar el posible deterioro de la delicada calidad de las microalgas que surgen del proceso de deshidratación. La consideración principal en la selección de la tecnología de secado depende tanto de la escala de producción como de la finalidad a la que se destina la biomasa seca. El objetivo es producir el producto con un costo razonable y una operación simple.

Secado

Hay varias opciones de proceso disponibles para el secado de microalgas, los métodos más importantes de secado de algas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Métodos de secado de microalgas más importantes en la actualidad

Método de Secado	Descripción / Ejemplo
Secado Rotatorio	El secado rotatorio implica el uso de un cilindro rotatorio inclinado (o llamado secador rotatorio) para mover las algas que se secan de un extremo al otro por gravedad.
Secado por Pulverización	El secado por pulverización implica la atomización de líquido, la mezcla de gas/gotas y el secado de gotas líquidas. Las gotitas de agua atomizada generalmente se rocían hacia abajo en una torre vertical a través de la cual gases calientes pasan hacia abajo. El secado se realiza dentro unos pocos segundos. El producto seco se retira del fondo de la torre y la corriente de gas residual es expulsada a través de un separador de polvo ciclónico.
Secado Solar	En lugares remotos donde falta un suministro de energía común, como una red de energía, el secado por calor solar parece ser el medio de secado más factible. El secado de algas podría realizarse mediante radiación solar directa o mediante calentamiento solar de agua. La radiación de Sol directo hace que la clorofila de las algas se deshidrate y se desintegre, alterando así la textura y el color del producto final de las algas. Dado que la radiación solar es incontrolable

e impredecible, el principal problema del secado por calor solar está asociado con el sobrecalentamiento y falta de fiabilidad de la operación, que depende en gran medida del clima.

Secado de aire de flujo cruzado Se secó una suspensión húmeda de alga *Spirulina* que contenía entre un 55% y un 66% de humedad mediante secado con aire de flujo cruzado durante 14 horas a 62°C en un secador de compartimento que produjo una buena calidad producto de algas secas de 2-3 mm de espesor con un contenido de humedad del 4% al 8%. (E.W. Becker, et.al. 1982)

Conversión de las microalgas

En la figura 2 se muestra el proceso de conversión de una microalga, esquema original de Khan et al. en *Microb. Cell Fact. The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products*, 2018.

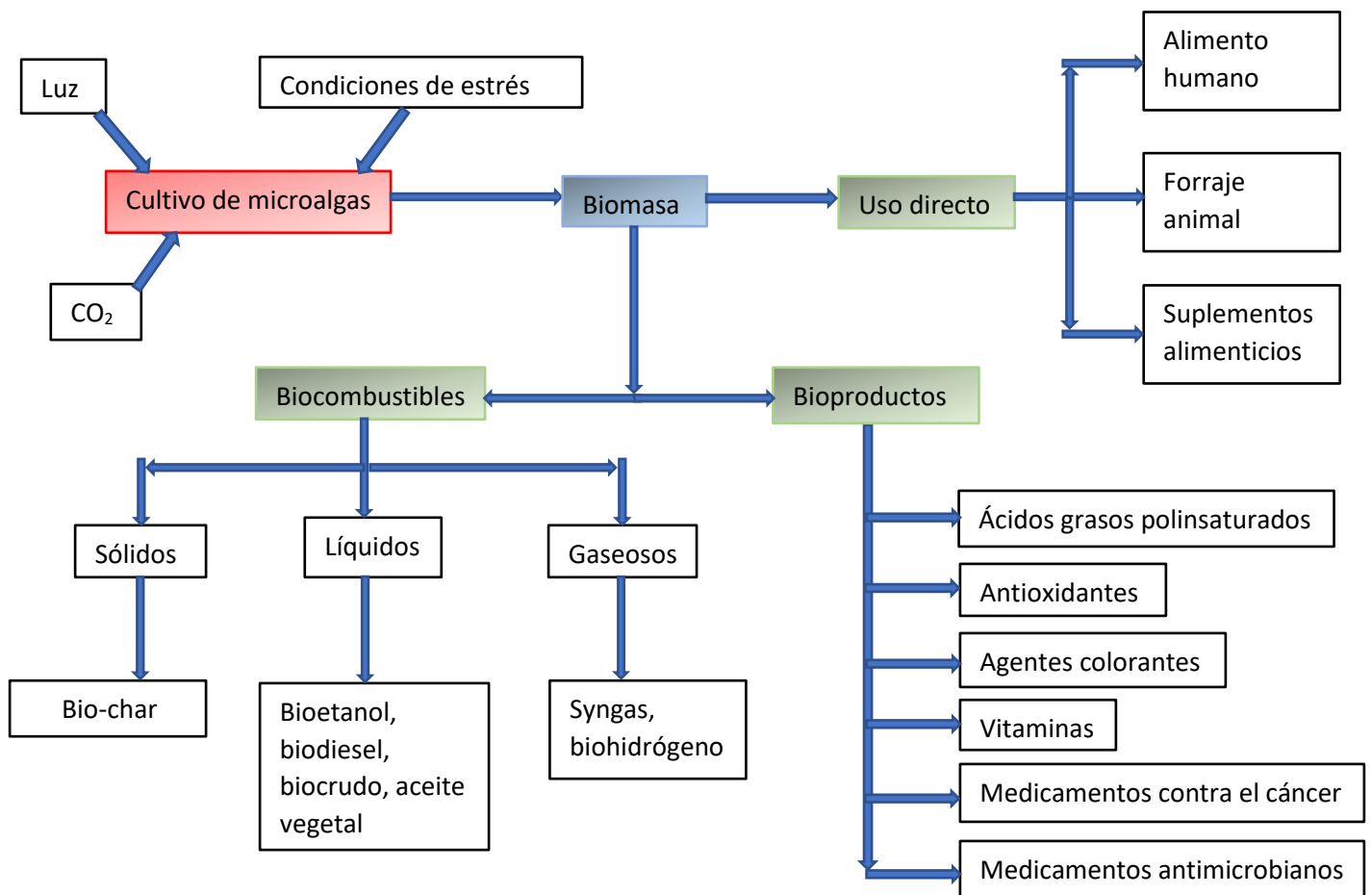


Figura 2. Usos de las microalgas.

Actualmente existen distintos procesos para la producción de biocombustibles a partir de microalgas, ejemplos son el aceite de algas recuperado por extracción y biodiesel a base de algas.

La extracción de lípidos de algas se ha investigado ampliamente durante más de dos décadas y las técnicas aplicadas incluyeron el uso de disolventes (como hexano y cloroformo), enfoques mecánicos (como ultrasonido y microondas) y / o ruptura química. Las ventajas y desventajas de estas técnicas han sido revisadas por Ehimen et al.

A continuación, una breve explicación de los biocombustibles que no consideramos en esta tesis.

Bio-char:

El Bio-char o Biocarbón es el subproducto similar al carbón del proceso de pirólisis, o la descomposición térmica anaeróbica de materiales orgánicos (generalmente residuos de origen vegetal) para producir combustibles en forma de bioaceites (biooil o biocrude oil) y / o gas de síntesis utilizado para producir calor o electricidad, o ambos. El interés en el biocarbón se debe al hecho de que este residuo de pirólisis puede tener innumerables usos como mejorador del suelo para, entre otras cosas, aumentar el carbono estable en el suelo, proporcionar agua y capacidad de adsorción de nutrientes a los suelos e incluso suprimir los patógenos de plantas transmitidos por el suelo. Se han realizado y están en marcha muchos proyectos de investigación en todo el mundo para explorar sus posibles beneficios y limitaciones. (<https://extension.usu.edu/dirt-diggers-digest/2018/what-is-biochar>)

Syngas

El Syngas o gas de síntesis es una mezcla de gas combustible derivada de combustible sólido mediante la aplicación de tecnología de gasificación a alta temperatura y presión elevada. Contiene monóxido de carbono e hidrógeno como componentes principales del gas inflamable. El gas de síntesis tiene varios usos, como el combustible para turbinas de gas, el gas de ánodo de las pilas de combustible de óxido sólido y la materia prima para el gas natural sintético y los combustibles líquidos.

Biohidrógeno:

El biohidrógeno es un combustible limpio y libre de carbono. Encuentra una amplia gama de aplicaciones desde el transporte hasta la generación de electricidad. La producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles requiere más energía, así como la liberación de CO₂, que es el principal gas que causa el efecto invernadero. En este contexto, la producción de hidrógeno a partir de una fuente renovable es un

proceso sostenible y ecológico. El biohidrógeno también se produce por fermentación.

De todos los posibles productos presentes en la figura 2, para este trabajo, exclusivamente nos referiremos a los biocombustibles biodiésel y biocrudo.

Obtención de biodiésel

En términos de biodiésel a base de algas (es decir, ésteres de alquilo de ácidos grasos), la transesterificación del aceite de algas extraído de la biomasa seca es un método que se ha estudiado exhaustivamente. Mientras tanto, estudios demostraron que la extracción tradicional de lípidos basada en disolventes y técnicas de transesterificación se inhiben cuando se realizan en presencia de fase acuosa. Para evitar secar las algas y mejorar la eficiencia de la transesterificación, varios métodos incluyendo la hidrólisis ácida y básica, empleando disolventes alternativos y fluidos supercríticos, se han desarrollado para procesar biomasa húmeda de algas para extracción de aceite y / o transesterificación in situ. Aunque, la mayoría de estos procesos todavía no se consideran económicamente viables.

El proceso de producción de biodiesel a partir de una microalga (Figura 3), se inicia con el cultivo de la cepa para la obtención de biomasa con una alta productividad de lípidos, seguido de la separación de la biomasa del medio de cultivo y posterior extracción de los lípidos para finalmente obtener el biodiesel por una reacción de transesterificación, de forma similar a como se produce a partir de cualquier aceite vegetal (Arias, M. T., et al. 2013).

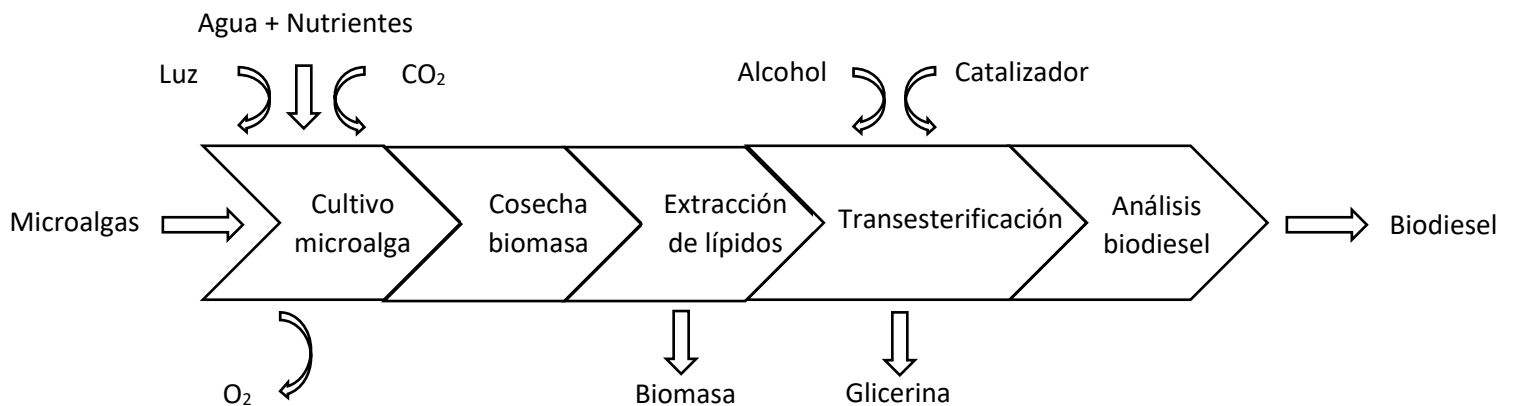


Figura 3. Etapas del proceso de producción de biodiésel a partir de microalgas

Además, el biodiésel tiene un contenido de oxígeno relativamente alto, lo que lo hace menos estable, tiene propiedades de flujo pobres, es menos eficiente que los combustibles fósiles y no es adecuado como combustible de alta calidad. Para mejorar la calidad, el biodiésel se ha procesado a través de hidrogenación o desoxigenación catalítica, y convertido a "diésel verde" que es una mezcla de hidrocarburos que cumple con el estándar de Diesel americano (ASTM) o europeo (EN).

Obtención de biocrudo

Pirólisis

Otro proceso que ha tenido creciente popularidad es la producción de biocrudo vía pirólisis. La pirólisis requiere que la materia prima se seque a un contenido de humedad menor del 10% en peso, y no se considera una tecnología de conversión preferida para las algas. Sin embargo, como una de las tecnologías de conversión de biomasa más populares durante las últimas dos décadas, se realizaron numerosos estudios de pirólisis en algas, incluida *Botryococcus braunii*, *Protocoides Chlorella*, *Dunaliella tertiolecta*, *Spirulina sp.*, *Chlorella vulgaris*,

Nannochloropsis sp., residuos después de la extracción de lípidos y especies de algas oleaginosas. Los desarrollos recientes de la investigación de la pirólisis de algas han sido revisados por Brennan, L., & Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* y Marcilla, A review of thermochemical conversion of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

La pirólisis de algas produce tres corrientes de productos líquido condensado, productos gaseosos y biocarbón. En la mayoría de las publicaciones, este líquido se denomina biocrudo (Biocrude) o bioaceite (bio-oil). Debido a que un biocrudo pirolítico normalmente contiene 30-50% de agua, formará simultáneamente dos capas de productos: fase acuosa y fase aceitosa, que se denominan productos acuosos (o solubles en agua) y biocrudo, respectivamente. Los rendimientos para biocrudo, productos solubles en agua y gases se encuentran en rangos de 18-57,9%, 15-30% y 10-60%, respectivamente.

Los problemas de los biocrudos pirolíticos de algas son similares a los de los biocrudos HTL y biocrudos pirolíticos lignocelulósicos a base de biomasa. Entre ellos, el alto contenido de oxígeno en el biocrudo pirolítico causa una baja presión de vapor, bajo poder calorífico y baja estabilidad térmica. Además, debido al alto contenido de proteínas en casi todas las especies de algas, el contenido de nitrógeno en el biocrudo pirolítico está entre el 5% y el 13%. Por lo tanto, para aplicar los biocrudos de algas como combustible de transporte, será necesaria la reducción de contenidos de nitrógeno y de oxígeno.

Licuefacción

Finalmente, también existe la producción de biocrudo mediante licuefacción hidrotérmica (HTL), proceso de mayor interés en este escrito ya que es un proceso que se realiza en los laboratorios de la UNICAT.

La tecnología HTL está enfocada en incrementar los rendimientos de la producción de biocrudo mediante la reducción del tiempo de procesamiento, así como en la

minimización de costos para el desarrollo de un proceso ambientalmente sustentable. La HTL es una tecnología muy flexible en lo que respecta a varios tipos de materias primas. HTL convierte una amplia variedad de materias primas de origen biológico y de desecho, como biomasa leñosa, desechos industriales, desechos de alimentos, estiércol de cerdo, algas, cultivos arbóreos, diversos desechos de la industria forestal, etc.

Las algas son biomasa húmeda natural. La cosecha de algas requiere concentrar las células de algas desde menos de 0,01-0,1% en peso a 20% en peso de contenido de sólidos en la suspensión. Un secado de algas adicional necesitará más energía y hará que el proceso sea más costoso. La licuefacción hidrotérmica (HTL), que podría procesar directamente materia prima húmeda sin restricción de contenido de lípidos, ha recibido una creciente atención últimamente y ha sido considerada como una tecnología favorable para la producción de biocombustibles derivados de algas.

En comparación con la transesterificación in situ, la HTL tiene las ventajas de convertir gran parte la biomasa total de algas, incluida la fracción lipídica y no lipídica (proteínas y carbohidratos). Además, HTL promueve la recuperación de nutrientes esenciales (por ejemplo, N, P, K, Mg y Ca) de las algas y luego se reutiliza para el cultivo de algas. (Hu, Y., Bassi, A., & Xu, C. C. 2020). El biocrudo producido con HTL contiene menos oxígeno que el biocrudo generado por pirólisis.

El HTL de biomasa se puede realizar utilizando un reactor de flujo pistón continuo o un reactor discontinuo. Normalmente, la biomasa de algas se carga en un reactor con o sin agua y catalizadores adicionales, luego se presuriza con gases inertes (por ejemplo, N₂ o He) o gases reductores (por ejemplo, H₂ o CO), después el reactor se calienta a una cierta temperatura (250-374 °C) y se ajusta a una cierta presión (4-22 MPa) durante 5-90 min para convertir la biomasa en biocrudo. Los biocrudos de algas están compuestos por hidrocarburos y compuestos nitrogenados, compuestos que podrían refinarse en una refinería de fósiles existente para poder producir energía y productos químicos. El desarrollo de la

tecnología de HTL en algas ha sido ampliamente revisado por Tian et al., López Barreiro et al., Amin y Guo et al.

El uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos en la HTL se ha investigado y ha mostrado efectos positivos sobre los biocrudos de algas. La utilización directa de los catalizadores en HTL promueve la producción de hidrocarburos y H_2 / CH_4 a partir de algas.

Después de la reacción HTL, los compuestos de bajo peso molecular y más polares permanecen principalmente en la fase acuosa, y los compuestos menos polares y más grandes se encontrarán en el aceite. Sin embargo, las algas son biomásas complejas que contienen una gran cantidad de proteína (N) y otros heteroátomos (S, P, K, Na, etc.), lo que hace imposible el HTL catalítico de un paso para generar los productos deseados. El biocrudo de algas suele tener componentes de alto peso molecular y viscosidad, usualmente contiene 5-18% de O, 4-8% de N, 0.2-1% de S y 3-30 ppm de P. (Yang, C., et al. 2016)

Los principales compuestos en el biocrudo de algas que se pueden identificar a través de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) son nitrogenados heterocíclicos (pirrol, indol, piridinas, pirazinas, imidazoles y sus derivados) oxigenados cíclicos (fenoles y derivados fenólicos con cadenas laterales alifáticas), y compuestos cíclicos nitrogenados y oxigenados (compuestos de pirrolidinadiona, piperidinadiona y pirrolizinadiona). Además, los catalizadores heterogéneos actuales para HTL están sujetos a baja eficiencia debido a la ausencia de H_2 , la presencia de agua supercrítica o caliente comprimida y desactivaciones debidas a otros átomos. Pareciera que un posterior hidrotreamiento de biocrudo y el desarrollo de catalizadores eficaces son requeridos urgentemente. Problemática que se tratará de abordar en el presente trabajo.

Para este posterior hidrotreamiento se utilizan distintos catalizadores, muchos de ellos siguen siendo estudiados y desarrollados.

Catalizadores en el hidrotratamiento (HDT)

Los catalizadores utilizados en la reacción HDT son en su mayoría catalizadores heterogéneos que contienen nanopartículas de metales nobles y básicos como platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdeno (Mo) y tungsteno (W), dispersos sobre soportes ácidos y básicos como alúmina (Al_2O_3), carbón activado (AC), óxido de magnesio (MgO), sílice (SiO_2), zirconia (ZrO_2), titania (TiO_2) y zeolita. Los metales nobles como el Pt y el Pd generalmente han demostrado tener una alta actividad para la hidrodeshidrogenación (HDO) de los ácidos grasos y sus ésteres, pero su alto costo ha restringido sus usos industriales, haciendo viables solamente evaluaciones de laboratorio. En comparación con los metales nobles, el bajo costo de los metales como el Ni se consideran buenas alternativas. Sin embargo, los catalizadores de Ni soportados son reactivos para otras reacciones indeseables como la hidrogenólisis de C-C y la metanización que disminuyen los rendimientos del producto. Sin embargo, se ha sugerido que la estructura de Ni se puede modificar mediante la adición de un segundo metal con menor reactividad como Mo o Fe y esas reacciones indeseables pueden evitarse en gran medida. Los soportes de catalizadores pueden tener un gran impacto en la actividad y selectividad del catalizador variando la dispersión de la fase activa e imponiendo interacciones soporte-metal. La gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se ha utilizado exclusivamente como soporte para los catalizadores HDT comerciales debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta área de superficie, alta densidad de empaque y su bajo costo.

Hasta ahora, los catalizadores bimetálicos convencionales sulfurados como $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ han sido los catalizadores más utilizados para los procesos comerciales de HDO.

Después de la preparación de estos catalizadores, es necesario activarlos dado que después del tratamiento de calcinación (fuera de alcance de este trabajo), las fases metálicas en los catalizadores de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ se encuentran en muchas formas de óxido diferentes, como los óxidos metálicos de una sola fase

NiO, Ni₂O₃, CoO, Co₂O₃ y MoO₃ o espinelas NiAl₂O₄ y CoAl₂O₄, y óxidos de fase mixta como NiMoO₄ y CoMoO₄. Estas fases oxidadas son estables; por lo tanto, necesitan ser activadas. La activación se logra mediante la reducción-sulfuración de las fases inactivas de los óxidos metálicos a sus sulfuros. El proceso de reducción es generalmente realizado en una atmósfera de hidrógeno/agente de sulfuración a temperaturas elevadas (300-600 ° C). (Chalmers University of Technology. (2018). *Hydrodeoxygenation (HDO) catalysts*. https://research.chalmers.se/publication/500901/file/500901_Fulltext.pdf)

La sulfuración se realiza mediante el uso de un agente de sulfuración como sulfuro de hidrógeno (H₂S), disulfuro de carbono (CS₂), azufre elemental y disulfuro de dimetilo (DMDS).

Dadas las ventajas mencionadas anteriormente, en el presente trabajo utilizaremos catalizadores sulfurados.

Molibdeno en catalizadores sulfurados

Los catalizadores a base de molibdeno se han utilizado industrialmente de forma extensiva para el hidrotratamiento (HCT) de petróleo durante muchos años. Además, está bien establecido que las actividades de los catalizadores basados en molibdeno para las reacciones de hidrodesulfuración HDS, hidrodesnitrogenación HDN, hidrogenación (HYD) e hidrocrackeo (HC) se promueven mediante la adición de cobalto o níquel. Aunque una gran cantidad de investigación se ha dirigido a dilucidar el efecto promotor del cobalto y el níquel, el papel del promotor en estos catalizadores no se comprende completamente. (Hisamitsu, T., et al. 1987).

Massoth et. al. ha resumido varios efectos promotores: 1) aumenta el área activa de Mo; 2) facilita la reducción de Mo; 3) aumenta la movilidad de H₂ ("spillover" de H₂); 4) Se crea un efecto de sinergismo entre fases MoS₂ / Co₉S₈; 5) Aumenta los valores de los coeficientes cinéticos; 6) pospone la desactivación del catalizador; 7) mejora la segregación de la superficie; 8) evita la cristalización sinterización de MoS₂. Estos efectos no están dentro del foco del presente trabajo, pero es importante dar la razón del porqué estos catalizadores son recomendables para esta experimentación

Como las reacciones estudiadas son similares a las de hidrotratamiento, en esta experimentación se trabajará con dos catalizadores comerciales de forma trilobular a los que se les hará una previa sulfuración, uno de NiMo/Al₂O₃ y otro de CoMo/Al₂O₃.

Estudio de los procesos de hidrodesoxidación (HDO) en compuestos modelo de biomasa

La HDO y la hidrodesnitrogenación (HDN) son procesos que han sido estudiados para algunos compuestos modelo tales como el guaiacol (Mora-Vergara, I., et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium, 2017) y la vainillina (Aliu, E. et. al., Kinetics of Vanillin Hydrodeoxygenation Reaction in an Organic Solvent, 2019). Por ejemplo, la Figura 4 ayuda a comprender el efecto del potasio en este proceso.

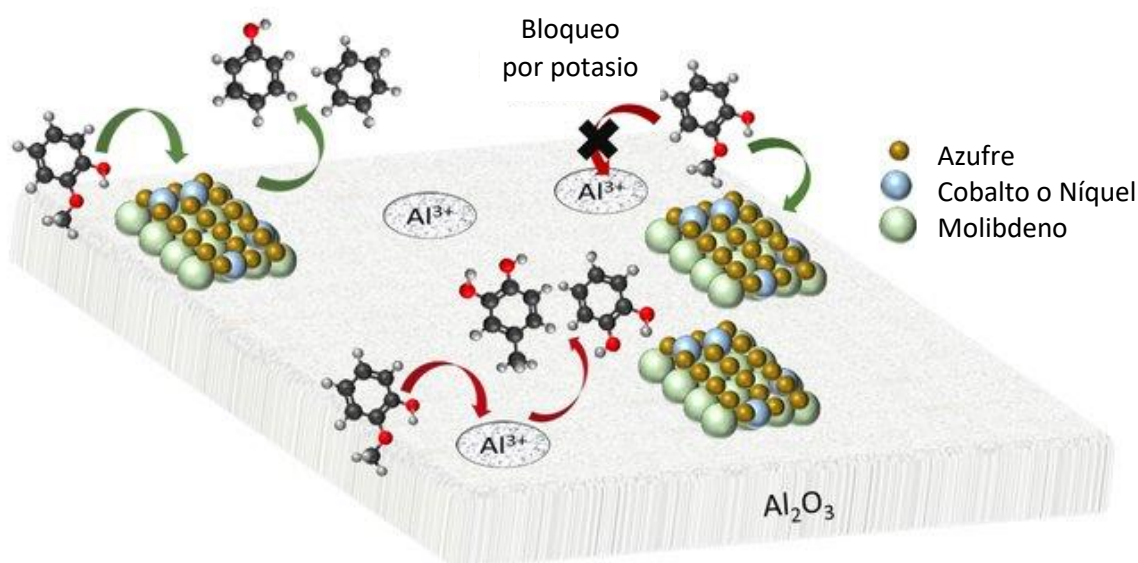


Figura 4. Funcionamiento de catalizadores de Ni o Co con Mo soportados en alúmina en la hidrodesoxigenación de guaiacol (Mora-Vergara, I., et al. 2017).

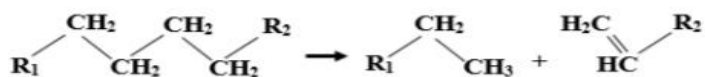
Ahora bien, como se mencionó en la introducción, la calidad del biocrudo depende de la cantidad de compuestos oxigenados y nitrogenados, con la investigación que se hizo en este trabajo, se elegirán compuestos oxigenados y nitrogenados que

estén presentes en gran cantidad en el biocrudo a partir de microalgas. En concreto, se debe estudiar las reacciones que componen a los procesos de Hidrodenitrogenación (HDN) e Hidrodesoxigenación (HDO). Pero estudiarlo en el biocrudo es muy complejo; por lo que estudiaremos las reacciones con moléculas modelo. Otra restricción sería que además se tengan disponibles en el laboratorio. Proceder de esta forma nos permitirá descubrir si existen interacciones entre los diferentes tipos de moléculas.

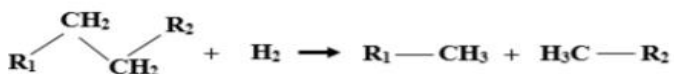
Rutas de reacción en la literatura

Generalmente se considera que un proceso HDO con materias primas renovables implica una red muy compleja de diferentes reacciones que incluyen: craqueo, descarboxilación / descarboxilación (DCOx), hidrocrqueo, hidrogenación (HYD) y desoxigenación (DO). La HDO procede principalmente a través de DCOx y DO en los que el CO y el CO₂ se forman durante las rutas de descarboxilación y descarboxilación, respectivamente, y el agua es formada durante DO. (Mortensen, P. M., et.al., A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. 2011). En la Figura 5 se presentan ejemplos de estas reacciones:

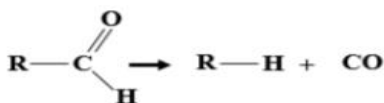
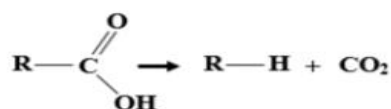
Craqueo:



Hidrocrqueo:



Descarboxilación:



Decarboxilación:



Hidrodesoxigenación:

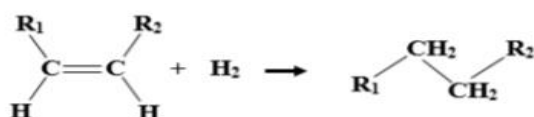


Figura 5. Reacciones asociadas con el proceso catalítico HDO.

Estudios Cinéticos

La optimización de procesos en las industrias químicas requiere un conocimiento preciso del sistema de reacción considerado, que puede constar de uno o más pasos de reacción. Este conocimiento permite el desarrollo de procesos nuevos o la mejora de los existentes en cuanto a economía, seguridad, eficiencia, etc. Un modelo cinético constituye la descripción matemática del curso de la reacción para cada paso de reacción en función de los componentes del sistema.

El principal objetivo del modelado cinético de HDO de biocrudo en el estudio actual es comprender mejor las rutas de reacción de los principales reactivos que forman diferentes productos principales y secundarios mientras se emplean los dos distintos catalizadores sulfurados, además de conocer la eficacia de cada catalizador.

Para verificar si un catalizador es eficiente eliminando cierto compuesto, es necesario realizar experimentos cinéticos.

Las expresiones más sencillas para una expresión cinética son del tipo ley de potencias. En las ecuaciones de ley de potencia, la ecuación de rapidez es proporcional al producto de la concentración de reactivos elevada a algún exponente. Utilizando como base la Molaridad, se tiene la forma general:

$$r = k_c \prod_i C_i^{n_i}$$

La constante de proporcionalidad k_c es el llamado coeficiente de reacción o la constante cinética, C_i es la concentración molar del reactivo i , y el exponente n_i es el orden de reacción de ese reactivo.

Cuando se utiliza a la presión parcial como medida de concentración en gases, la expresión de velocidad se convierte en:

$$r = k_p \prod_i P_i^{n_i}$$

Donde el coeficiente de reacción es k_p y P_i es la presión parcial del compuesto i . Las unidades de la rapidez (r) son independientes de si se elige la presión parcial o la molaridad para la base de concentración. Las unidades de la constante de velocidad cambiarán dependiendo de esta elección.

Además de la ley de potencia existen otras expresiones matemáticas para la rapidez de reacción, la cinética LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) es utilizada para describir rapidez de reacción en catalizadores y tiene un componente que incluiría la posibilidad de que existiese algún componente que cause inhibición. La ecuación tiene la siguiente forma general:

$$r = \frac{(\text{factor cinético})(\text{expresión de fuerza impulsora})}{(\text{expresión de adsorción})}$$

Donde,

El coeficiente cinético si T_0 está especificado: $= k \left(\frac{T}{T_0}\right)^n e^{(-Ea/R)(1/T-1/T_0)}$

La expresión de fuerza impulsora $= k_1 \prod_i C_i^{n_i} - k_2 \prod_i C_i^{n_i}$

Los términos de adsorción $\left\{ \sum k_i (\prod C_i^{n_i}) \right\}^m$

El coeficiente cinético para algunos resulta familiar, y sigue el comportamiento de la ecuación de Arrhenius. La fuerza impulsora tendrá la misma forma que la ley de potencias y la expresión de adsorción también se puede interpretar como el arrastre o el “drag” de la reacción.

Con el análisis de toda la información anterior, es posible precisar los objetivos de este trabajo:

Objetivos

Objetivo General:

Identificar qué tipo de catalizador (NiMo o CoMo) es mejor en reducir el contenido de oxígeno y nitrógeno del biocrudo para mejorar su calidad.

Objetivos Particulares:

- Identificar las moléculas orgánicas más representativas, es decir, moléculas en alta concentración o las mejor adsorbidas que sean oxigenadas o nitrogenadas para disminuir la complejidad del estudio del biocrudo.
- Obtener parámetros cinéticos con varios componentes oxigenados y nitrogenados con altos porcentajes de O y N en solución.
- Evaluar el perfil de concentraciones en función del tiempo de las moléculas elegidas en un reactor a ciertas condiciones utilizando los catalizadores previamente mencionados y analizando la composición resultante de la mezcla.
- Procesar los datos resultantes de un análisis cromatográfico para poder realizar los estudios cinéticos asociados a cada molécula elegida.

Hipótesis

Los catalizadores sulfurados de Hidrotratamiento son capaces de realizar las reacciones de HDO y HDN cuando se tienen altas concentraciones de oxígeno y nitrógeno (hasta 4% en peso).

Dada una previa investigación bibliográfica, se encontraron experimentos similares utilizando el catalizador de NiMo, esto podría indicar que anteriormente este catalizador ha mostrado buenos resultados.

Con experiencias pasadas en el laboratorio, sabemos que las moléculas oxigenadas tienden a seguir una cinética de primer orden, es probable que los modelos LHHW no sean utilizados.

Investigación Previa

Se realizó una investigación bibliográfica para identificar los compuestos oxigenados o nitrogenados que estén en mayor proporción en el biocrudo. Se decidió utilizar una mezcla de moléculas oxigenadas para las primeras reacciones y para las últimas se agregó una molécula nitrogenada.

Tabla 3. Compuestos en mayor proporción en el biocrudo por autores.

Molécula oxigenada	Molécula nitrogenada	Molécula nitrogenada y oxigenada	Reportado por
Benzaldehido	Bencilamina	Higrina	Nava Bravo, Cuevas García
Fenol**	1-Pirrolidinabutonitrilo	2-Piperidinona	
Alcohol bencílico	1-metil-2-Pirrolidinona	N-Benzilformamida	
2-metil-fenol	5-etil-2-metil-Piridina	alfa.-metil- Hidratropamida,	
p-cresol**	1-Etil-2-pirrolidinona	1-(fenilmetil)-2- Pirrolidinona	
2-etil-fenol	4-(1,1-dimetiletil)-Piridina	1-(2-metilfenil)-2(1H)- Piridinona	
2,3-dimetil-fenol	2-etil-6-metil-Bencenamina	(4a.alpha., 7.beta., 8a.beta.)-octahidro- 4a-metil-7-(1- metiletil)-, 2(1H)- Naftalenona	
3,5-dimetil-fenol	Quinoleína	Tolperisona	
4-etil-fenol	1-etil-1-fenil-Hidrazina		
3-fenilpropanol	3-Amino-5-tert-butilpirazol		
2-(1-metiletil)-fenol	N-Isopropil-3,5-dimetilanilina		
2-etil-5-metil-fenol	Indol**		
2-propil-fenol	2-Metil-5-(3-metilbutil)piridina		
(E)-4-fenil-3-Buten-2-ona	N,N,3-trietil-Bencenamina		
4-hidroxi-Bencenoetanol	Piperidina		
11-Metiltriciclo [5.3.1.1(2,6)]dodecan-11- ol	2-etil-3,4,5-trimetil-1H-Pirrol		
1,5-Dihidroxi-1,2,3,4- tetrahidronaftaleno	3-metil-Indol		
E-14-Hexadecenal	3-metil-Quinoleína		
Z,Z-10,12- Hexadecadienal	4-metil-Quinoleína		

2-hidroxi-Cyclopentadecanona**	2-fenil-Piridina		
(Z)-9-Tetradecenal	2,4,6-trimetil-Benzonitrilo		
Oxacicotetradecan-2-ona	N-(1-metil-2-propenil)-Bencenamina		
E-2-Tetradecen-1-ol	1-etil-1H-Indol		
Ácido metil éster Hexadecanoico	2,3-dimetil-1H-Indol		
Ácido undec-2-enil éster Butanoico	2-Metil-5-(1-butin-1-il)piridina		
3,4-dimetoxi Bencenometanol	2-Aminobifenil		
Ácido 14-Pentadecenoico	2,6-dimetil-Quinoleína		Nava Bravo, Cuevas García
	2-metil-5-fenilpiridina		
	[1,1'-Bifenil]-4-amina		
	2,6-dimetil-Quinoleína		
	N,N,-dimetil-1-Naftalenamina		
	2,4,6-trimetil-Quinoleína		
	2-(1-metiletil)-1H-Benzimidazol		
	N,N-dimetil-4-[[1-metiletil)imino]metil]-Bencenamina		
	N-(fenilmetilen)-Bencenmetanamina		
	9H-Pirido[3,4-b]indol		
	1-metil-9H-Pirido[3,4-b]indol		
p-cresol	2,5-dimetilpirazina	3-Hidroxipiridina	
Ácido Hexadecanoico	Metilpirazina**	2-pirrolidinona**	
Glicerol	2,3-dimetilpirazina	3-Hidroxipiridina monoacetato	
2,3-dimetil-2-ciclopentan-1-ona			Biller, Madsen
Ácido acético**			
Ácido Isobutirico			
Ácido Isovalerico			
Ácido Levulinico			
3-metil-2-ciclopentan-1-ona			
2-metil-2-ciclopentan-1-ona			
Fenol			
Ciclohexanona, 4-hidroxi-	Hexadecanitrilo	2,5-Pirrolidinadiona	Zainan, Srivatsa
2,3-Anhidro-d-galactosa	Indol	1-H-Pirrol,2,5-dihidro-1-nitroso	

fenol, 3 methyl	1-H-Indol,4-metil	9-Octadecanamida	
Benzofurano,2,3, dihidro	1H-Indol, 5-metil-	8-Metil-6-nonenamida	
1-Metoxicicloheptatrieno		1,2-Bencenodicarboxilico, ácido bis(2-etil)	
2-Etil-5-propilciclopentanona		Carbamico, ácido metil-3-metilfenil ester	
3-(Prop-2-enoiloxi)Dodecano			
Z,Z-2,5-Pentadecadien-1-ol			
Z-10-Tetradecen-1-ol acetato			
Hexadecen-1-ol,trans9			
3-(Prop-2-enoiloxi)tetradecano			
Z-10-Tetradecen-1-ol acetate			
Hexadecen-1-ol			
2-Metil-Z,Z-3,13-octadecadienol			Zainan, Srivatsa
5-(Prop-2-enoiloxi)pentadecano			
5-Nonadecen-1-ol			
3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol			
2-Octenoico, ácido cis-Ácido n-Hexadecanoico			
Ácido Oléico			
2-Propanona,1-(1-ciclohexen-1-il)-	Butanodinitrilo,2,3-dimetil-	Propanitrilo,3-hidroxi-	
fenol,2-metil- ^{**} 2.6%	Butanonitrilo,3-metil-	Butanamida,3-metil-	
fenol,2,6-dimetil-	Piridina,2-metil-	Pentanamida	
3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol	6-Ciano-1-hexeno	4-[(Biciclo [2.2.1]hepta-2,5-dien-7-il)ox] ^{**} 2.64%	Srivatsa, Li
Ácido n-Hexadecanoico	Pentanonitrilo,4-metil- ^{**} 4.09%	Hexadecanamida ^{**} 9.78	
Fitol	1H-pirrol,2,4-dimetil-	9-Octadecenamida,(z)-	
	2-Aminopiridina		
	Benzil nitrile		
	Indol ^{**} 2.57%		
	3-fenilpropionitrilo ^{**} 2.69%		

Para el presente trabajo se eligieron moléculas presentes en el laboratorio con estructuras fundamentales similares a las de las reportadas en las tablas anteriores.

Experimental

Mezcla de moléculas oxigenadas.

Se prepararon varias disoluciones utilizando un matraz aforado de 250 mL con octanal, fenoxietanol, etilhexanol y fenilpropanol al 1% m/m de cada uno de ellos utilizando decano como solvente.

Se determinó con una búsqueda bibliográfica que no se han reportado datos sobre mezclas de moléculas oxigenadas.

Pruebas de actividad catalítica.

Dado que se decidió utilizar catalizadores sulfurados, en realidad antes de cada prueba de actividad se realiza la activación del catalizador, el procedimiento fue el siguiente:

Activación del catalizador

Se toman 0.2 g del catalizador a utilizar, el catalizador se introduce en un reactor de vidrio. se pesó su masa antes y después de la sulfuración para verificar la conservación de materia y corregir el peso inicial de catalizador (especialmente al eliminar al agua). La activación se realizó en condiciones isotérmicas a 400 °C por 4 h en una corriente de H₂S/H₂ 15%(v/v). El tamaño de las partículas de catalizador fue malla 80-100 (0.149 mm), que ha mostrado que en las condiciones experimentales no presenta problemas de transferencia de masa interna.

Medidas de actividad

Todas las medidas de actividad catalítica se realizan en un reactor intermitente Parr 4980 (Figura 6).

utilizando hidrógeno a la presión inicial 700 psia, con 700 rpm, a esta velocidad de agitación con catalizadores sulfurados se ha mostrado que no se presentan problemas de transferencia de masa externa.

Para cada experimento se lavó el reactor y sus partes internas, se vertió la disolución de la mezcla reactiva (véase abajo) en el reactor y después utilizando se purga con hidrógeno al reactor. A continuación, se vertió dentro del reactor al catalizador activado. El procedimiento fue para evitar que el catalizador presulfurado, tuviera contacto con el aire. Finalmente, el reactor se presionó hasta 700 psia utilizando H₂ (Infra 4.0).

Pruebas de actividad

Se realizaron pruebas iniciales para identificar las mejores condiciones de operación del reactor -tales como temperatura, y concentración de reactivos a utilizar en el reactor intermitente. Algunas pruebas fueron sobre uno de los reactivos (más solvente), para crear el correspondiente esquema de reacción.

Con las condiciones de operación elegidas, ahora bien, para cada catalizador (NiMo y CoMo trilobular) se realizaron 2 pruebas a 300°C y 320°C, ambas a 700 psia de presión inicial y utilizando 60 mL de la disolución de la mezcla de moléculas oxigenadas. Dado que no había información respecto a la reactividad de las diferentes moléculas, los valores de coeficientes cinéticos o el tiempo necesario para alcanzar conversiones adecuadas, fue necesario el seguir cada reacción por cromatografía (ver abajo). Para cada reacción se dividió el muestreo del reactor en 7 tiempos dependiendo del tiempo disponible, este tiempo rondó de los 120 minutos a los 250 min.

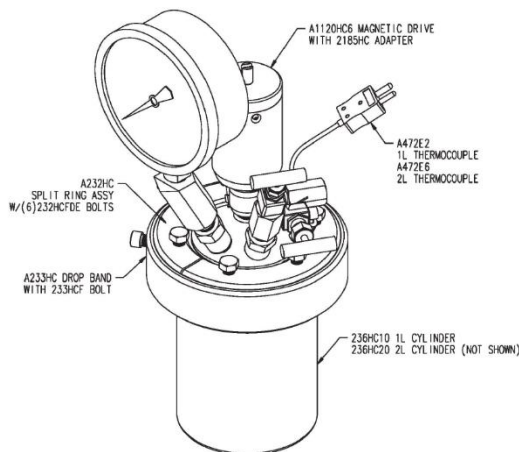


Figura 6. Diagrama de Reactor Intermitente Parr

Se hicieron repeticiones de las pruebas que no fueron satisfactorias, pues requerían de mayor tiempo o requirieron alguna corrección.

Presencia de nitrógeno.

Después se realizó una prueba por cada catalizador a 300°C y 700 psia para estudiar el comportamiento de la conversión de las moléculas oxigenadas al agregar la molécula nitrogenada. Con respecto a los resultados de la conversión de estas dos últimas reacciones, se procedió con hacer la misma reacción con el catalizador que presento la mayor conversión de reactivos, pero ahora a una temperatura de 320°C, para la cuantificación e identificación de productos y reactivos.

Identificación de productos

Las columnas de CG están ubicadas dentro de un sistema de temperatura controlada (horno). Generalmente, un extremo de la columna está unido a la entrada, mientras que el otro extremo está conectado al detector. Las columnas varían en longitud, diámetro y revestimiento interno dependiendo el modelo. Cada columna está diseñada para su uso con diferentes compuestos. El propósito de la columna y el horno es separar el muestra inyectada en compuestos individuales a medida que viaja a través de la columna. Para ayudar en este proceso, el horno de CG puede programarse para acelerar el flujo de la muestra a través de la columna, esto porque la identificación de las sustancias va en función de los tiempos de retención de cada una. Se creó un programa de análisis e identificación de los productos en el cromatógrafo de gases (CG) Agilent 7980A. Esto incluía la identificación de las condiciones de operación tales como flujo de gas portador, temperatura inicial y final, tiempo de análisis y velocidad de calentamiento del horno para realizar una separación adecuada. Para la identificación de los productos se usaron las técnicas acopladas de GC y espectrometría de masas MS con un espectrómetro de masas Agilent 5897 SMD para la identificación de los productos resultantes por GC-MS. La cuantificación de productos se realizó GC- FID poder cuantificar los productos más representativos.

Determinaciones Cinéticas

Los reactivos utilizados se reportan en la tabla 5. Se realizaron los ajustes de las conversiones obtenidas por GC-FID a una ley de potencia, utilizando el Excel™. Por otro lado, la investigación bibliográfica mostró que para reacciones en el proceso de hidrotratamiento se utilizan cinéticas de tipo LHHW. Así que, para los resultados que no se ajustaron a una cinética de primer orden, se probó el ajuste con una cinética LHHW.

En nuestros experimentos se trabajó a dos temperaturas (300 y 320°C); para así poder ajustar estos resultados a la ecuación de Arrhenius.

Finalmente, se obtuvieron posibles esquemas de reacción para cada una de las moléculas utilizando la identificación de todos los compuestos químicos proporcionados por la espectroscopia de masas.

Resultados.

Análisis cromatográfico e identificación de los productos de reacción.

En la figura 7 se presenta la comparación entre la alimentación y una corrida experimental. Se incluyen los productos identificados por espectrometría de masas. La alimentación es una mezcla de compuestos oxigenados (azul) en una concentración del 2% en peso/decano para cada reactivo: octanal, 2-etilhexanol, 2-fenoxietanol, 3-fenilpropanol. En rojo se presenta el resultado de una corrida experimental (realizada a 320 °C para el catalizador NiMo). Los productos identificados fueron: propano, ciclohexanol/benceno, heptano, 3-metilheptano, propilbenceno, octanol, propilciclohexano, octano. Este cromatograma es el resultado del programa de análisis final. Se puede observar que se tiene una separación adecuada y la cuantificación es, por tanto, relativamente sencilla.

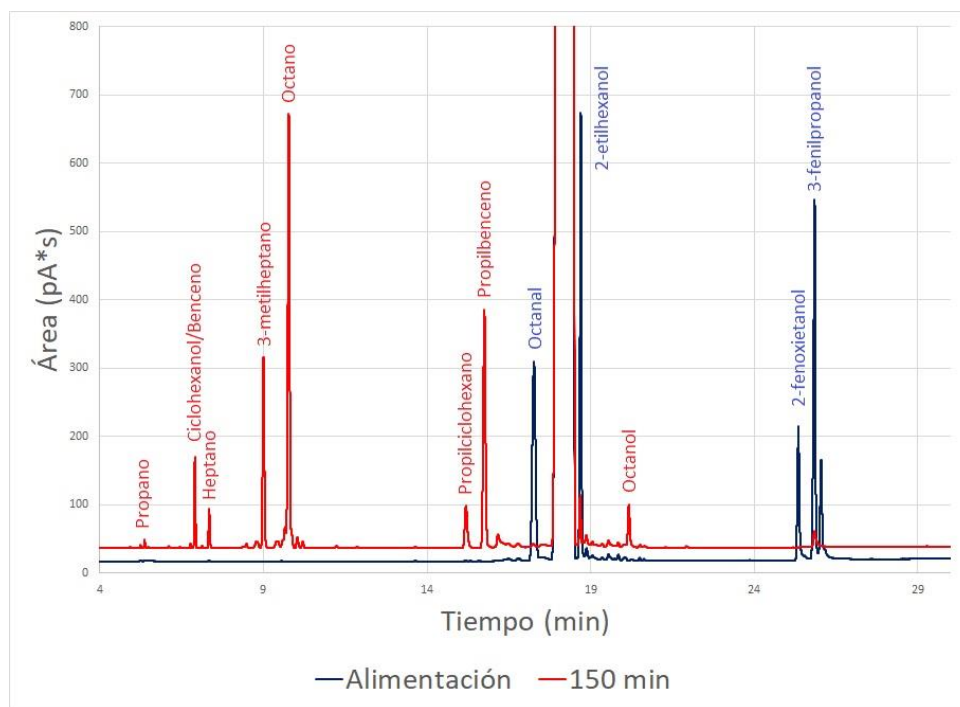
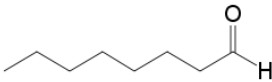

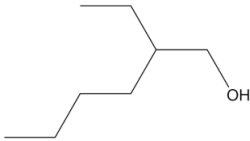
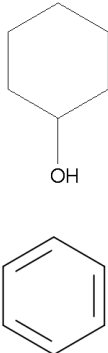
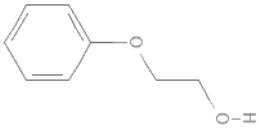
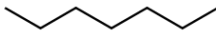
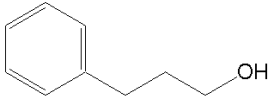
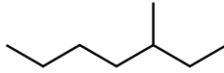
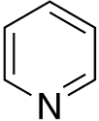
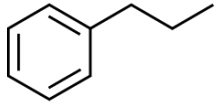
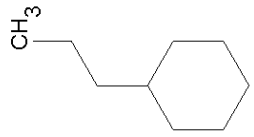
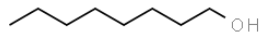
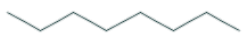


Figura 7. Cromatograma de reacción con compuestos identificados (Oxi. NiMo 320°C)

Con la ayuda de la cromatografía y la espectrometría de masas, se presenta en la Tabla 4 la estructura de los reactivos utilizados y los productos identificados de la reacción de hidrogenación (HDO) de moléculas oxigenadas utilizando catalizadores de NiMo y CoMo a distintas temperaturas.

Tabla 4. Reactivos elegidos (azul) y productos más representativos (rojo) de la reacción con moléculas oxigenadas.

Compuesto	Estructura	Compuesto	Estructura
Octanal		Propano	
2-etilhexanol		Ciclohexanol/Benceno	
2-fenoxietanol		Heptano	
3-fenilpropanol		3-Metilheptano	
Piridina		Propilbenceno	

			
Propilciclohexan o		Octanol	
Octano			

Conversiones para el catalizador NiMo

A continuación, se presenta la figura 8 y 9, la gráfica de conversión contra tiempo para la conversión de cada uno de los compuestos oxigenados reactivos para el catalizador NiMo a 300°C y a 320°C. A partir de los productos vistos en la Tabla 5, es evidente que el primer resultado observado es que la reacción predominante es la reacción de hidrodesoxigenación (HDO).

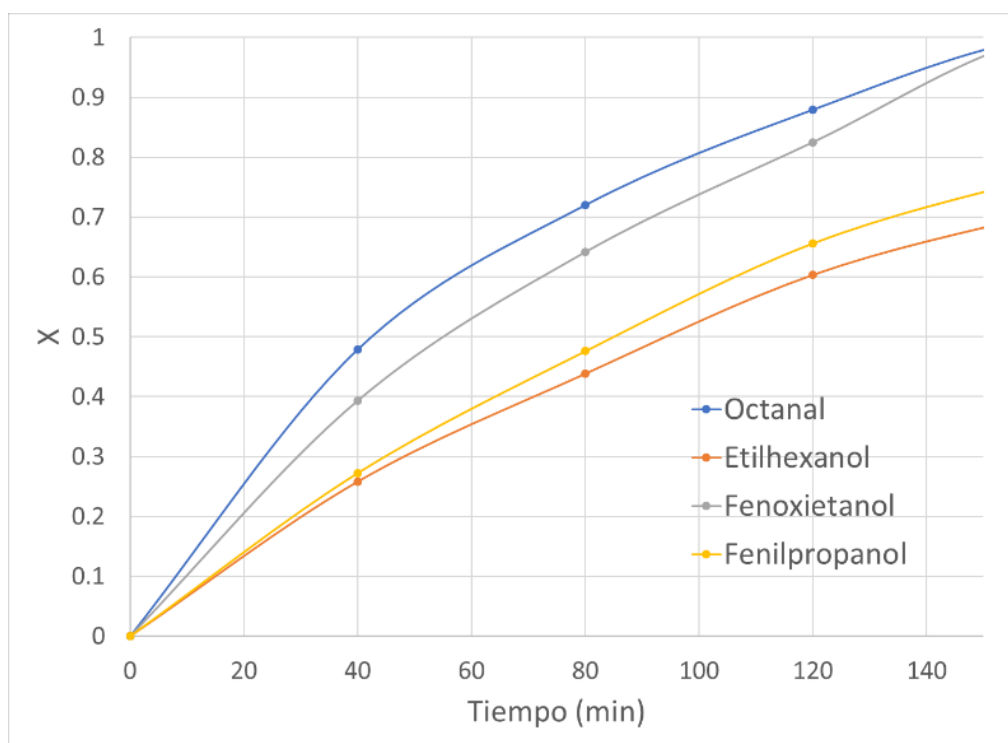


Figura 8. Conversiones de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 300°C a 700 psia.

Para la reacción utilizando catalizador de NiMo a 300 °C (figura 8), el octanal fue el compuesto que reaccionó más rápido, además de que al final de la experimentación, casi alcanza una conversión completa. Seguido está el fenoxietanol, el cual aunque un poco más lento que el octanal, también alcanza una conversión grande. Tanto el

fenilpropanol y el etilhexanol, la reacción resultó más lenta, alcanzando una conversión máxima de aproximadamente 70%, de estos dos últimos compuestos, el que peor reaccionó fue el etilhexanol.

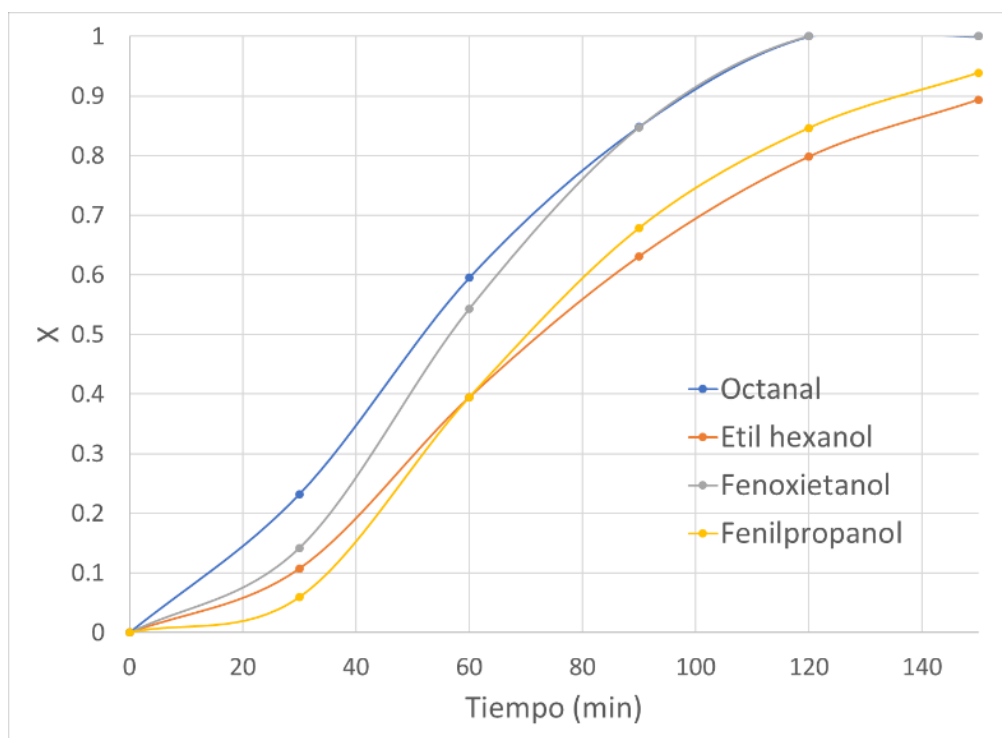


Figura 9. Conversiones de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C a 700 psia.

La figura 9 presenta el comportamiento de la reacción a 320°C y catalizador NiMo, el comportamiento visto desde el orden de compuestos sigue siendo igual, siendo el octanal el que mejor reacciona y el etilhexanol el que peor reacciona. Observando el comportamiento por compuesto, es notable el aumento súbito de la conversión que alcanza la reacción al inicio y mitad del experimento. Es notable que el octanal alcanza una conversión completa a los 120 minutos de reacción, siendo que, en la reacción a 300°C, su conversión era de apenas 90% a la misma cantidad de tiempo. Este mismo comportamiento sucede para todos los demás compuestos.

Conversiones para el catalizador CoMo

Para la reacción utilizando catalizador de CoMo, se presentan las figuras 10 y 11.

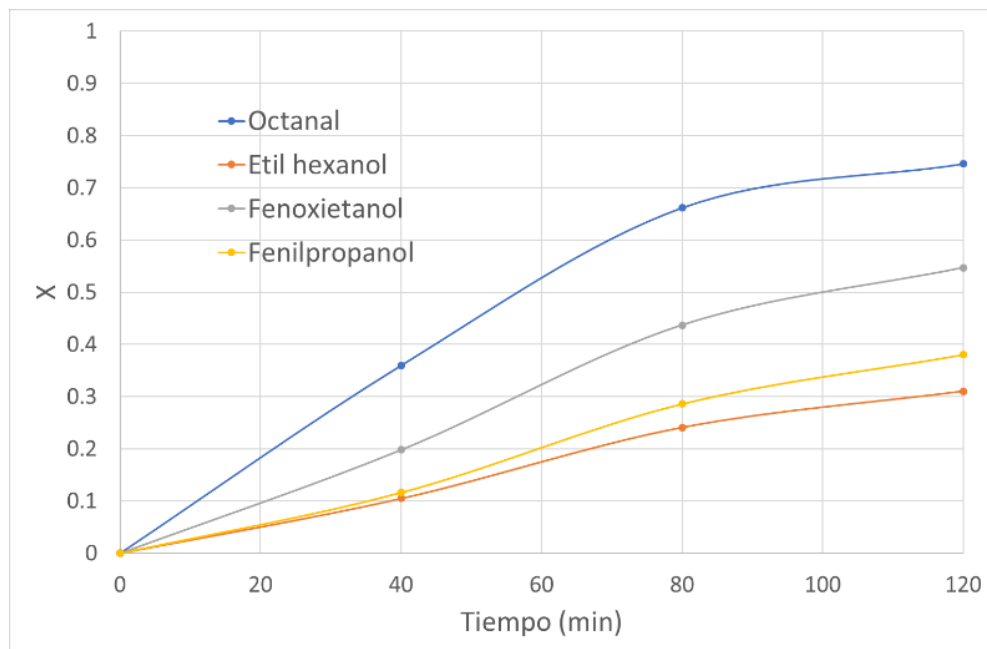


Figura 10. Conversiones de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de CoMo a 300°C a 700 psia.

A 300 °C (figura 10) Se observa que al igual que el caso NiMo, el octanal también fue el compuesto que reaccionó más rápido, aunque a diferencia de la reacción utilizando catalizador de NiMo, la conversión máxima de este fue de poco menos de 80%. Seguido en conversión está el fenoxietanol, cuya reacción fue mucho más lenta que el octanal, alcanzando una conversión de apenas 50%. Tanto el fenilpropanol y el etilhexanol, la reacción resultó mucho más lenta, alcanzando una conversión máxima de aproximadamente 35%,

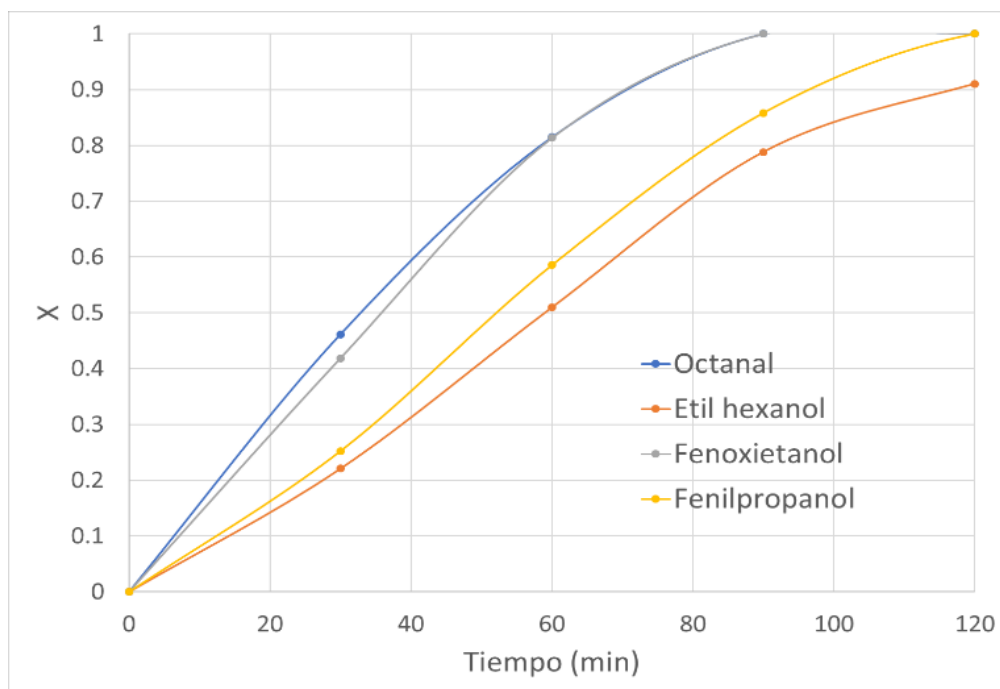


Figura 11. Conversiones de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de CoMo a 320°C a 700 psia.

En la figura 11 se presenta la reacción a 320°C y catalizador CoMo. A diferencia de los resultados utilizando catalizador de NiMo, la curva que de aumento súbito de conversión casi no se nota. El aumento en la conversión es prácticamente lineal. En su reactividad siendo el octanal el compuesto que mejor reacciona, pero ahora el fenoxietanol tuvo un comportamiento casi igual que el octanal al terminar la reacción. Al igual que utilizando el otro catalizador, el aumento de temperatura hizo que se alcanzaran conversiones más grandes en menor tiempo, todos los compuestos alcanzaron una conversión total excepto el etilhexanol, el cual a los 120 minutos alcanzó solamente el 90%.

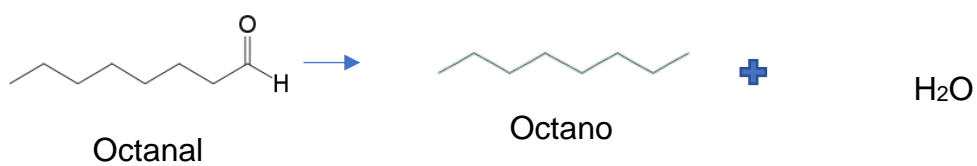
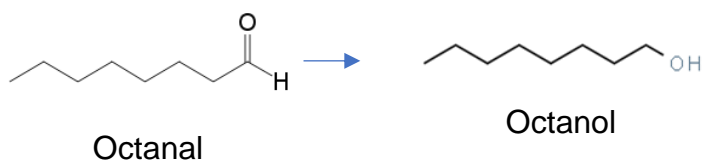
Esquemas de reacción

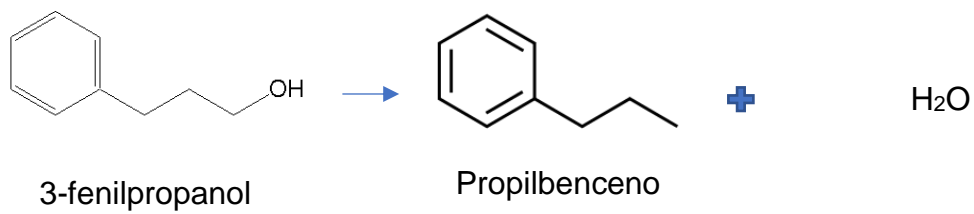
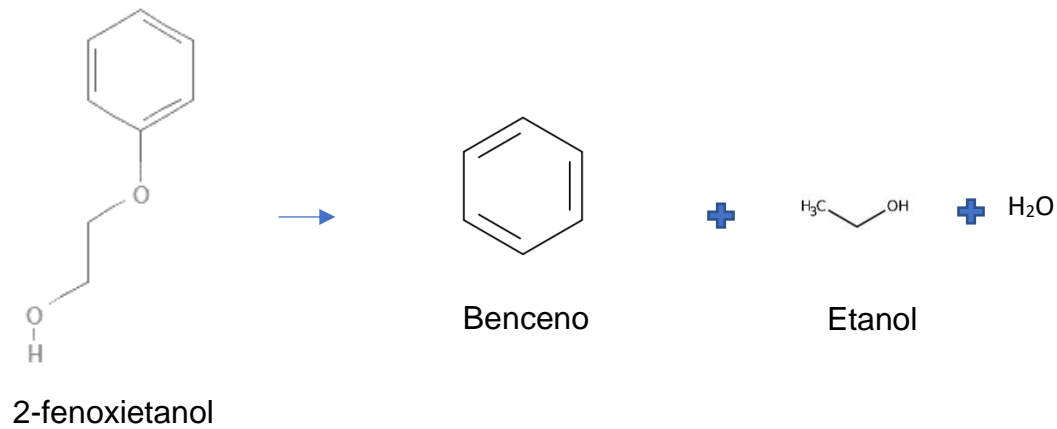
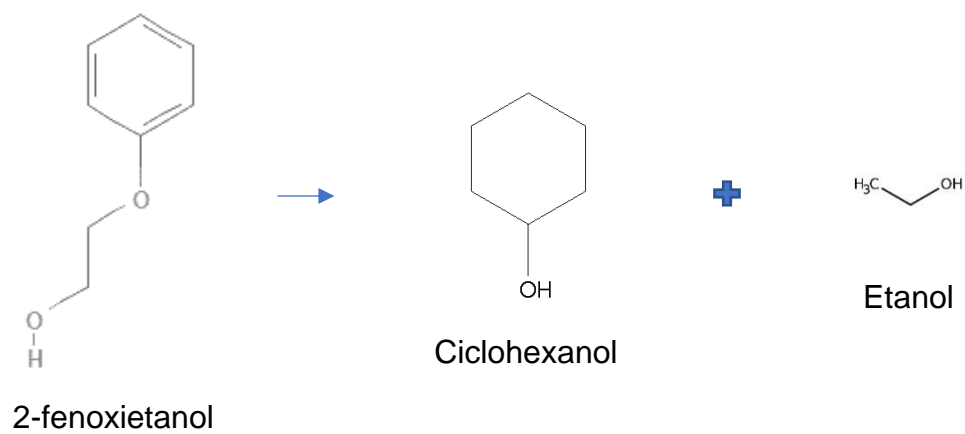
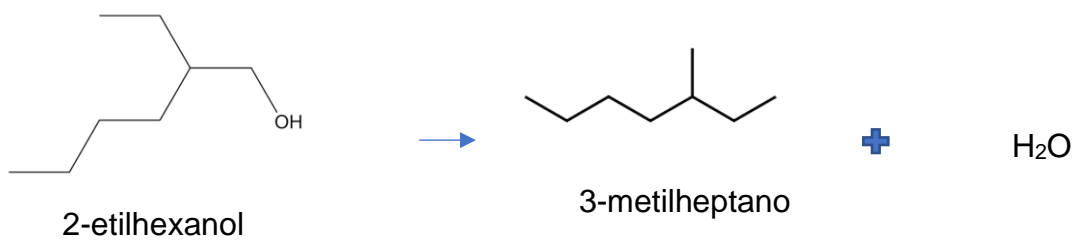
Con la información anterior se deducen los siguientes esquemas de reacción para cada uno de los compuestos estudiados en este trabajo.

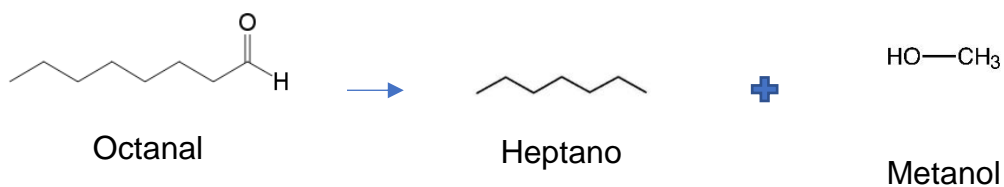
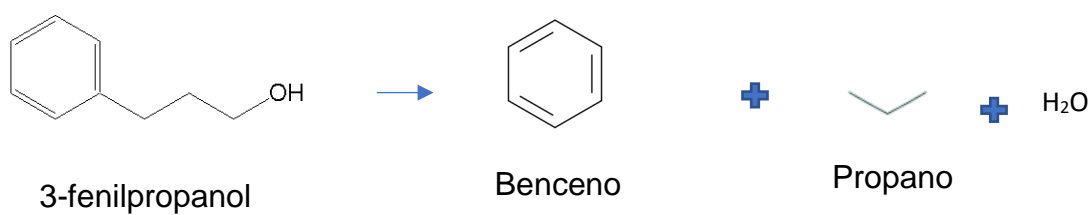
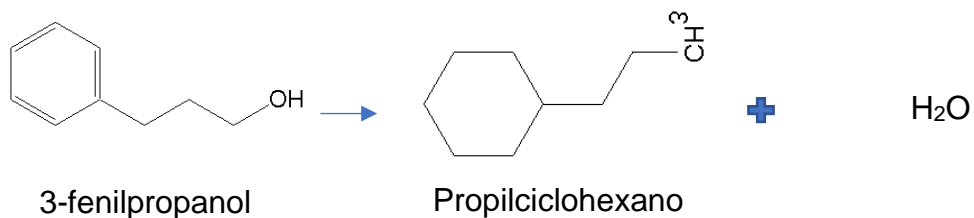
Tabla 5. Esquemas de reacción propuestos

Reactivo

Productos







Efecto de la presencia de piridina

Finalmente, en las figuras 12 y 13, se muestra la gráfica de conversión vs tiempo para la reacción de HDO utilizando ahora la disolución de compuestos oxigenados en presencia de una molécula nitrogenada y un catalizador trilobular de NiMo y de CoMo a 300°C, respectivamente.

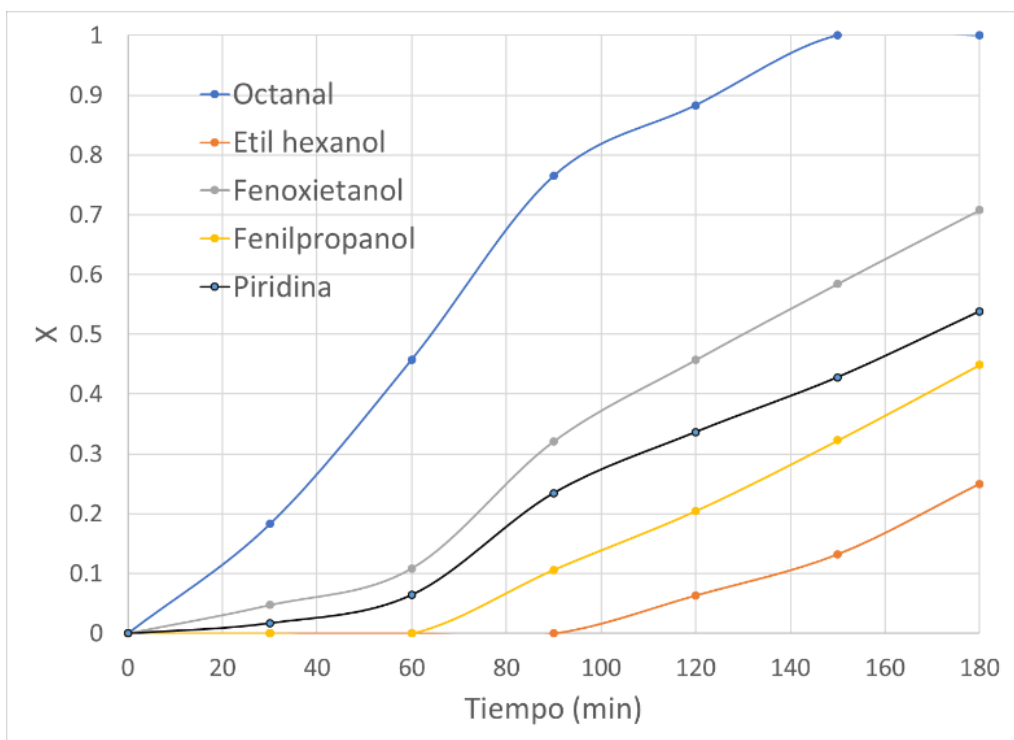


Figura 12. Conversiones de moléculas oxigenadas en presencia de una molécula nitrogenada utilizando un catalizador de NiMo a 300°C y 700 psia.

Utilizando como comparación la reacción utilizando la disolución con compuestos oxigenados y catalizador de NiMo a las mismas condiciones de operación, es claro que el orden de comportamiento por compuesto sigue siendo el mismo, siendo el octanal el compuesto que mejor reacciona, seguido del fenoxietanol y el fenilpropanol, terminando con el etilhexanol que es el compuesto que peor reacciona. Ahora que se encuentra nuestro compuesto nitrogenado (piridina), es notable que el comportamiento para algunos compuestos oxigenados fue diferente. Para el octanal no hubo un cambio importante, alcanzó la máxima conversión a un tiempo muy similar que el experimento anterior. Para el fenoxietanol sí hubo un efecto considerable, pues apenas alcanzó un 70% de conversión, siendo que en el anterior experimento, tuvo casi una conversión completa. En el caso del fenilpropanol también hubo una afectación, la reacción empezó tardíamente y

apenas alcanzó una conversión de 50%, siendo que en la experimentación anterior alcanzó poco más de 70% de conversión. El efecto que causó la piridina en el etilhexanol fue el más importante, retrasó su reacción en gran parte del experimento, además que redujo la conversión final a casi la mitad. La piridina reaccionó lentamente al principio y después de 180 minutos alcanzó una conversión de poco más del 50%, reaccionando mejor que el fenilpropanol pero peor que el fenoxietanol.

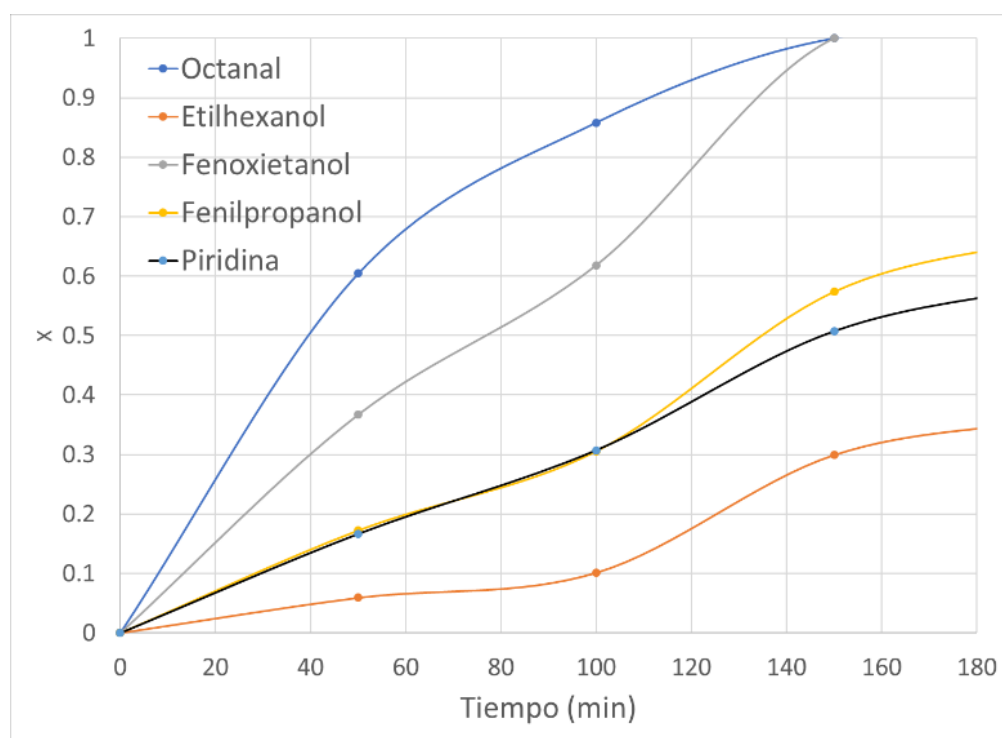


Figura 13. Conversiones de moléculas oxigenadas en presencia de una molécula nitrogenada utilizando un catalizador de CoMo a 300°C y 700 psia.

Para los dos catalizadores, el comportamiento del octanal fue casi idéntico, alcanzando una conversión completa en alrededor de 140 minutos. El fenoxietanol reaccionó mucho mejor utilizando el catalizador de CoMo, alcanzó la misma conversión final que el octanal al mismo tiempo. Tanto el fenil propanol y el

etilhexanol reaccionaron lento pero más rápido que utilizando el catalizador de NiMo, el fenil propanol alcanzó una conversión de alrededor de 65% y el etilhexanol una de alrededor de 35%. La piridina siguió el mismo comportamiento que el fenilpropanol al principio y mitad de la reacción, al final tuvo una conversión del 55%.

Ajuste de las cinéticas.

Catalizador NiMo.

Dados los comportamientos observados, el primer intento de ajuste se presenta en las figuras 14 y 15. Es el ajuste de una cinética de primer orden al crear la gráfica $\ln(\text{Concentración})$ contra tiempo. Para la reacción de hidrodeshidrogenación (HDO) de compuestos oxigenados para el catalizador de NiMo a 300°C y a 320°C, respectivamente.

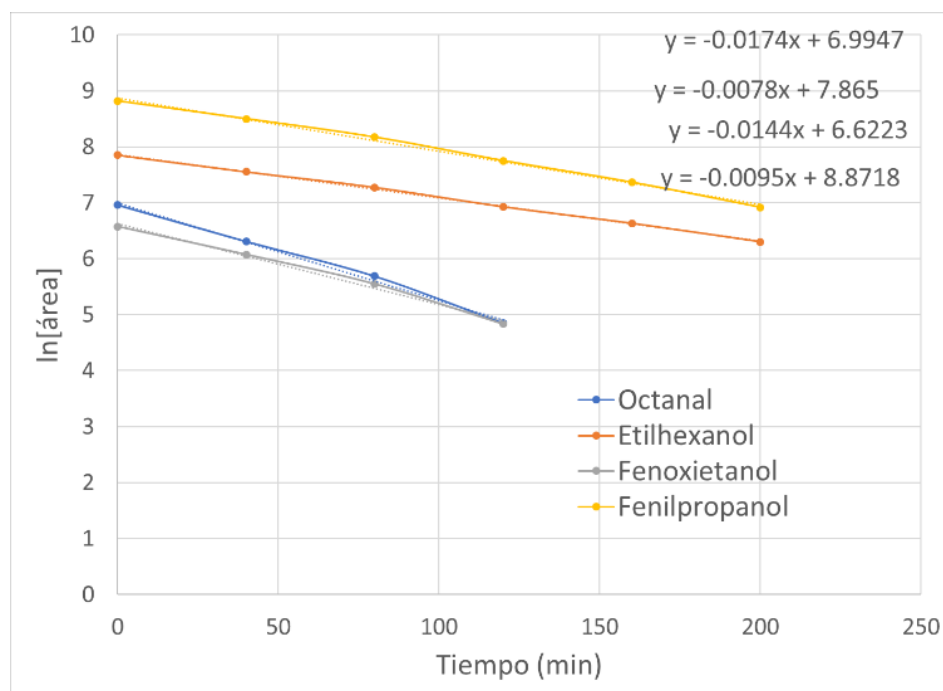


Figura 14. Verificación de cinética de primer orden para la reacción de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 300°C a 700 psia.

Es evidente que, para cada uno de los compuestos oxigenados elegidos, la cinética de primer orden es viable para predecir su comportamiento a 300°C, ya que los ajustes presentan un coeficiente de correlación promedio aceptable de 0.9956.

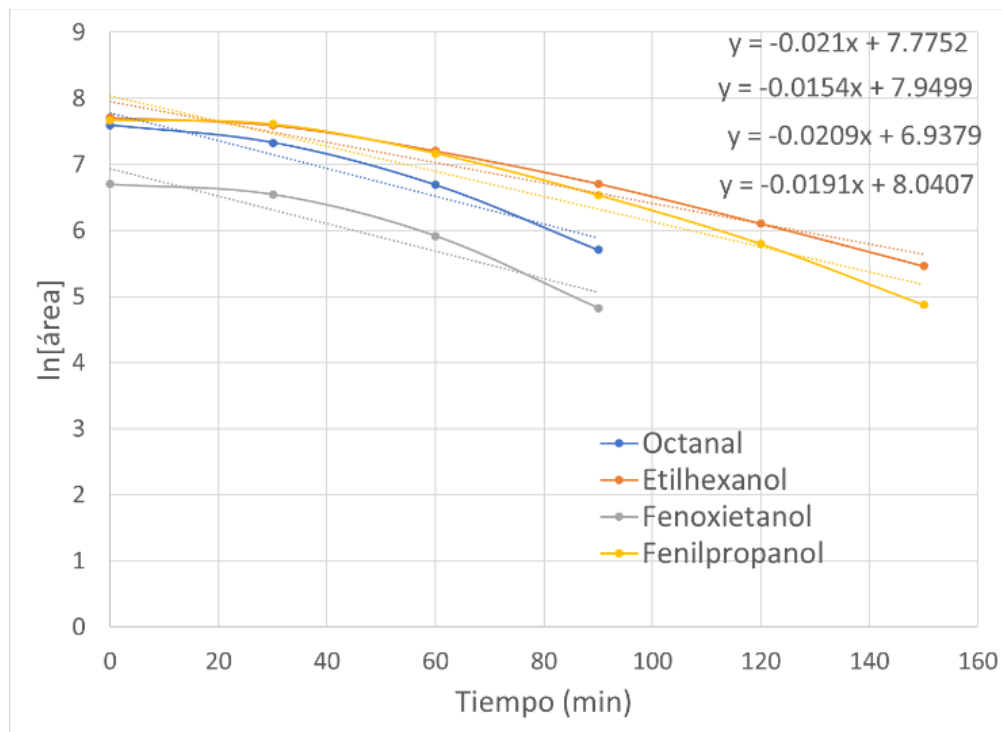


Figura 15. Verificación de cinética de primer orden para la reacción de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C a 700 psia.

En contraste, Los resultados para 320 °C (figura 15) muestran que una cinética de primer orden ya no es un modelo tan bueno para describir el comportamiento de la reacción de HDO con compuestos oxigenados. El aumento de temperatura complica el análisis y el coeficiente de correlación promedio presenta un valor de 0.9343, el cual para el presente trabajo se considera inadecuado. Lo cual sugiere que debe utilizarse una función cinética distinta. Por el momento la conclusión es que se rechaza la ley de potencias con primer orden.

Catalizador CoMo

En las figuras 16 y 17, se observa el comportamiento para el catalizador de CoMo con las mismas condiciones que las figuras 10 y 11 respectivamente.

Al igual que con el catalizador de NiMo, para cada uno de los compuestos oxigenados elegidos, la cinética de primer orden es viable para predecir su comportamiento a 300°C, ya que el ajuste tiene un coeficiente de correlación aceptable de 0.9879.

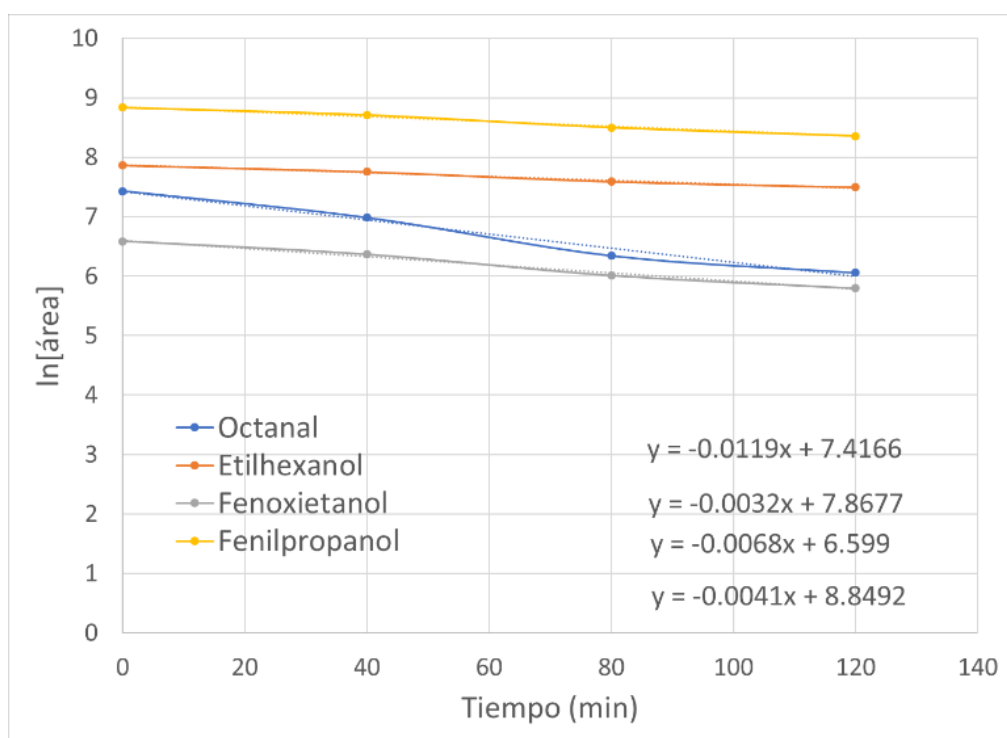


Figura 16. Verificación de cinética de primer orden para la reacción de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de CoMo a 300°C a 700 psia.

En la figura 17 Se presenta el comportamiento del catalizador CoMo a la temperatura de 320 °C. Al igual que con el catalizador de NiMo, esta gráfica

demuestra que una cinética de primer orden no es un buen modelo para describir el comportamiento de la reacción de HDO con compuestos oxigenados a 320°C ya que el coeficiente de correlación promedio es de 0.9545 el cual está fuera de los parámetros adecuados.

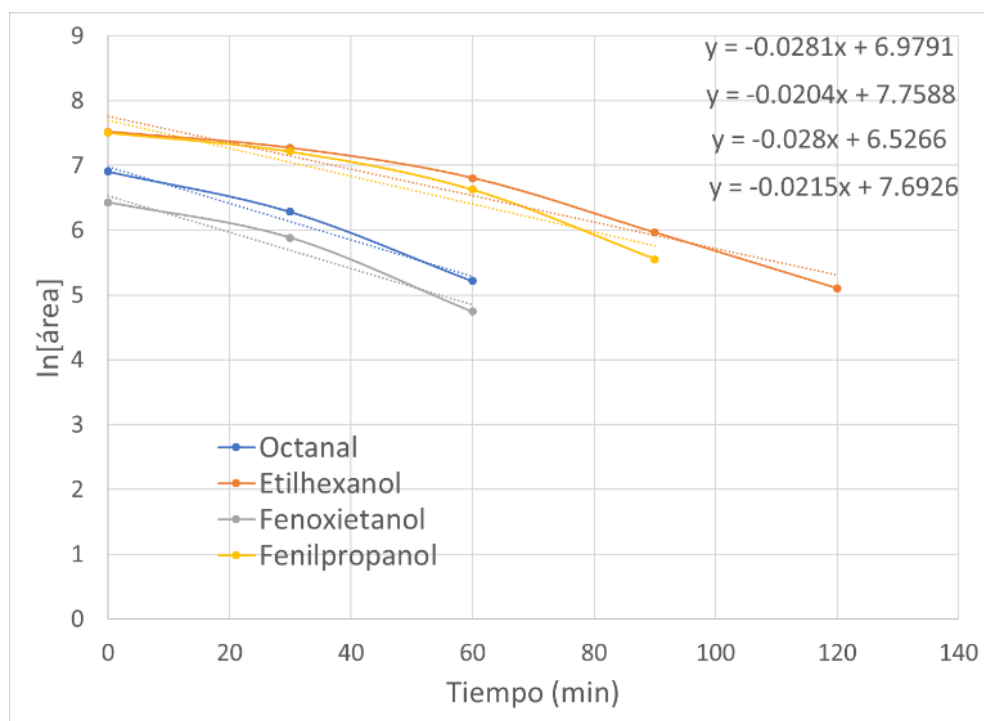


Figura 17. Verificación de cinética de primer orden para la reacción de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de CoMo a 320°C a 700 psia.

Ecuación de Arrhenius.

Con los coeficientes cinéticos encontrados a las dos diferentes temperaturas es posible realizar una estimación inicial de las energías de activación (EA). En la figura 18 y 19, se muestra el uso de la ecuación de Arrhenius experimental graficando $\ln k$ vs $1/T$ para la reacción de hidrogenación (HDO) de compuestos oxigenados para el catalizador de NiMo y CoMo, respectivamente.

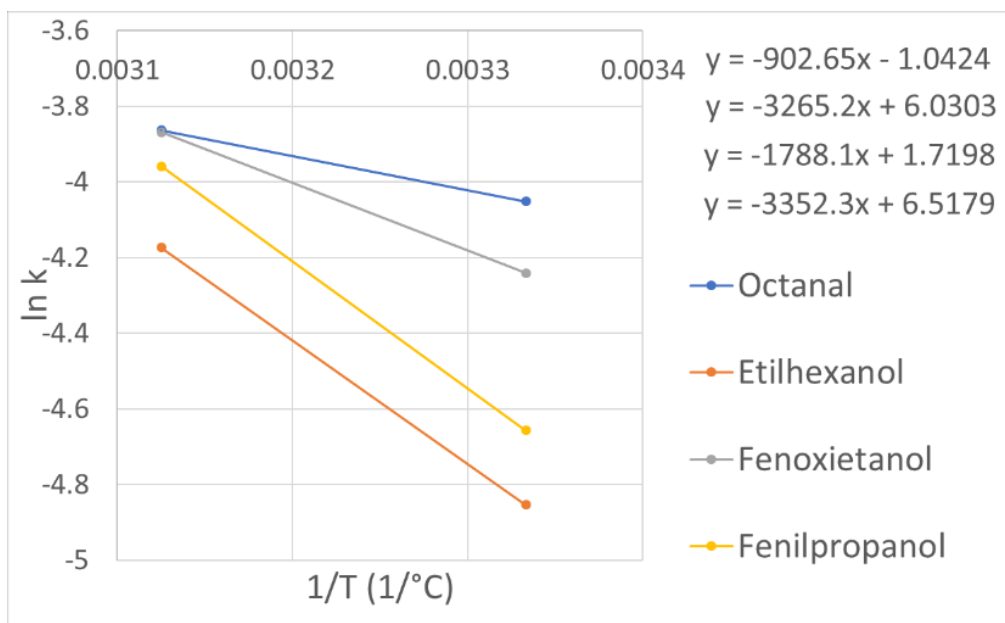


Figura 18. Uso de la ecuación de Arrhenius empírica para la reacción de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 700 psia.

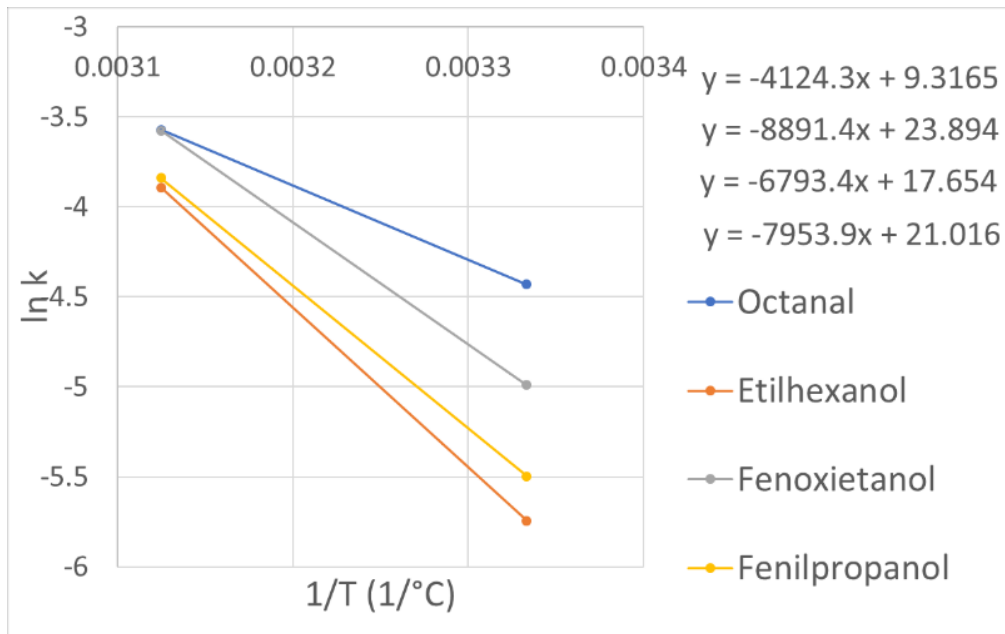


Figura 19. Uso de la ecuación de Arrhenius empírica para la reacción de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de CoMo a 700 psia.

Ahora, es evidente que los resultados de la cinética de primer orden en los experimentos realizados a 320°C utilizando ambos catalizadores no se ajustan aceptablemente. Para esto fue necesario proponer otra cinética, como la LHHW.

Ajuste de ecuaciones LHHW.

Dado que se observó que el ajuste para las reacciones no es tan bueno cuando se cambia la temperatura, Se realizó una breve investigación bibliográfica sobre qué tipo de ecuaciones LHHW ya se han reportado para compuestos oxigenados. Se probarán algunos de estos modelos y se propondrá una ecuación que mejor se ajusta a los resultados obtenidos.

Elias Aliu et. al. en Kinetics of Vanillin Hydrodeoxygenation Reaction in an Organic Solvent realizaron un estudio sobre la hidrodeseoxigenación de la vainillina, compuesto con características similares a las de las moléculas utilizadas en los experimentos del presente trabajo. Concluyeron que eran posibles dos cinéticas para este compuesto desde la aproximación de doble sitio LHHW bajo la premisa de hidrógeno se disocia después de adsorberse en dos sitios.

Tabla 6. Expresiones de rapidez plausibles para la deshidrogenación de la vainillina (compuesto oxigenado) Aliu, E. et. al 2019.

Modelo	Expresión Cinética	Descripción del modelo
I	$r = \frac{k_s K_H K_{VL} C_H C_{VL}}{(1 + \sqrt{K_H C_H} + K_{VL} C_{VL})^3}$	Adsorción competitiva de H ₂ disociativo y Vanillina.
II	$r = \frac{k_s K_H K_{VL} C_H C_{VL}}{(1 + \sqrt{K_H C_H})^2 (1 + K_{VL} C_{VL})}$	Adsorción no competitiva de H ₂ disociativo y Vainillina.

Aliu revisó los dos modelos y concluyó que el modelo que mejor describía el comportamiento de la reacción de HDO utilizando vainillina era el modelo I, la Figura

20 muestra un gráfico que demuestra la correlación de este modelo comparándolo con la experimentación a partir de sus datos.

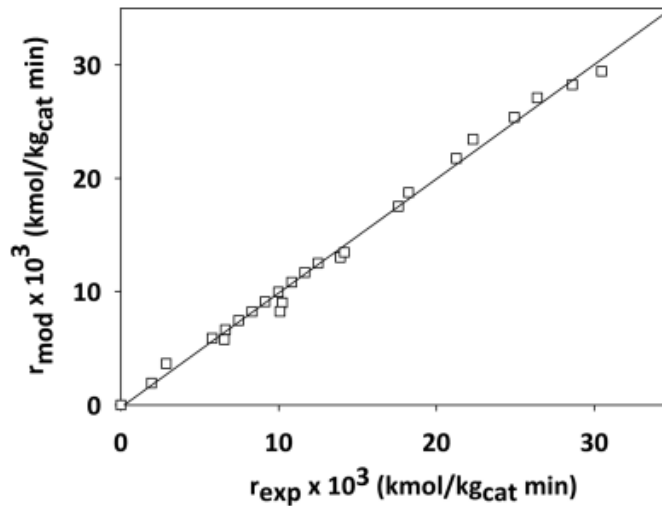


Figura 20. Gráfica de paridad del Modelo I para comparar las rapidezces de reacción predichas con las rapidezces de reacción experimentales.

Tomando como base lo que Aliu concluyó, se propusieron distintos modelos de la ecuación, verificando en cada vez que los resultados se ajustaran.

Como se mencionó anteriormente en este trabajo, una ecuación LHHW tiene la siguiente forma:

$$r = \frac{(factor\ cinético)(expresión\ de\ fuerza\ impulsora)}{(expresión\ de\ adsorción)}$$

Donde,

El coeficiente de reacción si T_0 está especificado: $= k\left(\frac{T}{T_0}\right)^n e^{(-Ea/R)(1/T-1/T_0)}$

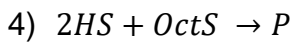
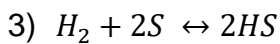
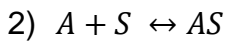
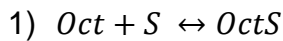
La expresión de fuerza impulsora $= k_1 \prod_i C_i^{n_i} - k_2 \prod_i C_i^{n_i}$

La expresión del término de adsorción $\{\sum k_i (\prod C_i^{n_i})\}^m$

Utilizando como base de comparación el trabajo de Aliu, ejemplificaremos cómo se deriva una expresión LHHW partiendo desde esquemas de reacción supuestos.

Asumamos una quimisorción disociativa competitiva con uno de nuestros reactivos (Octanal = Oct) reaccionando con H₂ en un sitio de adsorción (S) con algún otro compuesto (A) compitiendo por el sitio.

Las reacciones serán las siguientes:



Donde la reacción 1,2 y 3 ocurren rápidamente y la reacción 4 ocurre lento, esta reacción será el paso determinante de rapidez y será la única reacción irreversible del mecanismo, esto para facilitar la derivación del modelo matemático.

De la ecuación 1: $k_1 C_{\text{Oct}} \theta_V - k_{-1} \theta_{\text{Oct}} = 0$

$$\theta_{\text{Oct}} = K_{\text{Oct}} C_{\text{Oct}} \theta_V$$

De la ecuación 2: $k_2 C_A \theta_V - k_{-2} \theta_A = 0$

$$\theta_A = K_A C_A \theta_V$$

De la ecuación 3: $k_3 C_H \theta_V^2 - k_{-3} \theta_H^2 = 0$

$$\theta_H = \sqrt{K_H C_H} \theta_V$$

De la ecuación 4: $r_s = K_S \theta_{\text{Oct}} \theta_H^2$

Balance de sitios: $\theta_{\text{Oct}} + \theta_H + \theta_V + \theta_A = 1$

Sustituyendo y despejando llegamos a la siguiente expresión:

$$r_s = \frac{K_S K_H K_{\text{Oct}} C_{\text{Oct}} C_H}{[1 + K_{\text{Oct}} C_{\text{Oct}} + \sqrt{K_H C_H} + K_A C_A]^3}$$

Este puede ser un modelo LHHW factible para la presente reacción. Si se asume que otra reacción es el paso lento o que haya menos o más sitios activos, la ecuación final será distinta. En el presente trabajo asumiremos que la reacción se comportará de la manera anteriormente derivada la cual pensamos que debería ser la más lógica, pero si no fuera así, entraremos a un tema muy debatible en años anteriores, el cual es proponer una ecuación LHHW (utilizar ecuaciones en la literatura con reacciones similares) que se ajuste a nuestros datos experimentales y de ahí “partir hacia atrás” proponiendo un mecanismo de reacción o alguna otra suposición.

Para este problema, se asume que el paso lento, es decir, la reacción que controla la rapidez de la reacción es irreversible; por lo tanto, la expresión de fuerza impulsora sólo tendrá el término de la izquierda. También se recordará que las altas presiones en el reactor son del hidrogeno, que está en exceso; por lo que asumirá que la expresión de fuerza impulsora del hidrógeno es constante y la reacción superficial es la etapa lenta del modelo.

También se consideró que probablemente las moléculas se adsorban a través del oxígeno y entonces se adsorben todas las moléculas presentes.

Ahora bien, cambiando la notación de la variables para utilizarlas de esta forma en la programación y agregando los demás compuestos que puedan competir por un sitio, el modelo LHHW para el octanal tendrá la siguiente forma:

$$r = \frac{k_s^1 k_h' K_1 C_1}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^3}$$

Donde 1 = octanal, 2 = fenoxietanol, 3 = fenilpropanol, 4 = etilhexanol, h = hidrógeno, s = superficial.

Ki = constante de equilibrio, ki = constante cinética, k'i = factor cinético acumulado, Ci = Conteo o concentración de compuesto i.

Para resolver esta ecuación es necesario conocer los valores de las concentraciones de cada compuesto de manera simultánea para todos los demás

compuestos oxigenados, Entonces, es necesario resolver un sistema de cuatro ecuaciones no lineales (1 ecuación de rapidez de reacción por compuesto), se utilizó la función integrada “ode45” la cual integra el sistema de ecuaciones no lineales de la forma $y' = f(t,c)$ desde t_0 a t_{final} con condiciones iniciales c_0 . Cada fila en el array de solución corresponderá a un valor devuelto en el vector columna t . (<https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/ode45.html>)

Ya que la cinética LHHW tiene más variables y es más compleja que una cinética de ley de potencias fue necesario utilizar MATLAB para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales y se construyó el siguiente programa

En la Figura 21 se muestra un ejemplo de la programación realizada.

```

1  function Igor_Moura
2  function C=kinetics(K,t)
3  c0=[0.056936948;0.056054673;0.05283729;0.053601586];
4  [~,C]=ode45(@DifEq,t,c0);
5  %
6  function dC=DifEq(~,c)
7  dcdt=zeros(4,1);
8  dcdt(1)= -(K(1)*K(5)*K(6)*c(1))/(((1+K(6)*c(1)+K(7)*c(2)+K(8)*c(3)+K(9)*c(4)))^2);
9  dcdt(2)= -(K(2)*K(5)*K(7)*c(2))/(((1+(K(5))^(1/2))+K(6)*c(1)+K(7)*c(2)+K(8)*c(3)+K(9)*c(4)))^2);
10 dcdt(3)= -(K(3)*K(5)*K(8)*c(3))/(((1+(K(5))^(1/2))+K(6)*c(1)+K(7)*c(2)+K(8)*c(3)+K(9)*c(4)))^2);
11 dcdt(4)= -(K(4)*K(5)*K(9)*c(4))/(((1+(K(5))^(1/2))+K(6)*c(1)+K(7)*c(2)+K(8)*c(3)+K(9)*c(4)))^2);
12 dC=dcdt;
13 end
14 end
15
16
17
18 t=[0
19 60
20 90
21 120
22 150];
23
24 c=[0.056936948 0.056054673 0.05283729 0.053601586
25 0.023052013 0.034461431 0.026027683 0.034481078

```

```

26     0.008620737 0.021014202 0.008710332 0.018314349
27     0         0.011494813 0         0.008750859
28     0         0.006055792 0         0.003475593];
29 - K0=[.7;.7;.7;.7;.7;.7;.7;.7];
30
31 - [K]=lsqcurvefit(@kinetics,K0,t,c);
32
33 - fprintf(1,'\tRate Constants:\n');
34 - for kl = 1:length(K)
35 -     fprintf(1, '\t\tK(%d) = %8.5f\n', kl, K(kl));
36 - end
37
38 - tv = linspace(min(t), max(t));
39 - Cfit = kinetics(K, tv);
40
41 - figure(1)
42 - plot(t, c, 'o');
43 - hold on
44 - plot(tv, Cfit);
45 - hold off
46 - grid
47 - xlabel('Tiempo (min)')
48 - ylabel('Concentración (mol/L)')
49 - legend('Octanal', 'Etilhexanol', 'Fenoxietanol', 'Fenilpropanol', 'Octanal', 'Etilhexa:
50
51 - end

```

Figura 21. Programación en MATLAB para realizar análisis cinético para la reacción de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C y 700 psia.

A continuación, se muestran los resultados y las propuestas de la cinética LHHW graficando Concentración vs Tiempo para la reacción de hidrodeshidrogenación (HDO) de compuestos oxigenados para el catalizador de NiMo a 320°C.

Modelo I

Se resolverán las siguientes ecuaciones de rapidez de reacción propuestas:

$$r = \frac{k_s^1 k_h' K_1 C_1}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

$$r = \frac{k_s^2 k_h' K_2 C_2}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

$$r = \frac{k_s^3 k_h' K_3 C_3}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

$$r = \frac{k_s^4 k_h' K_4 C_4}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

La figura 22 demuestra los resultados del ajuste:

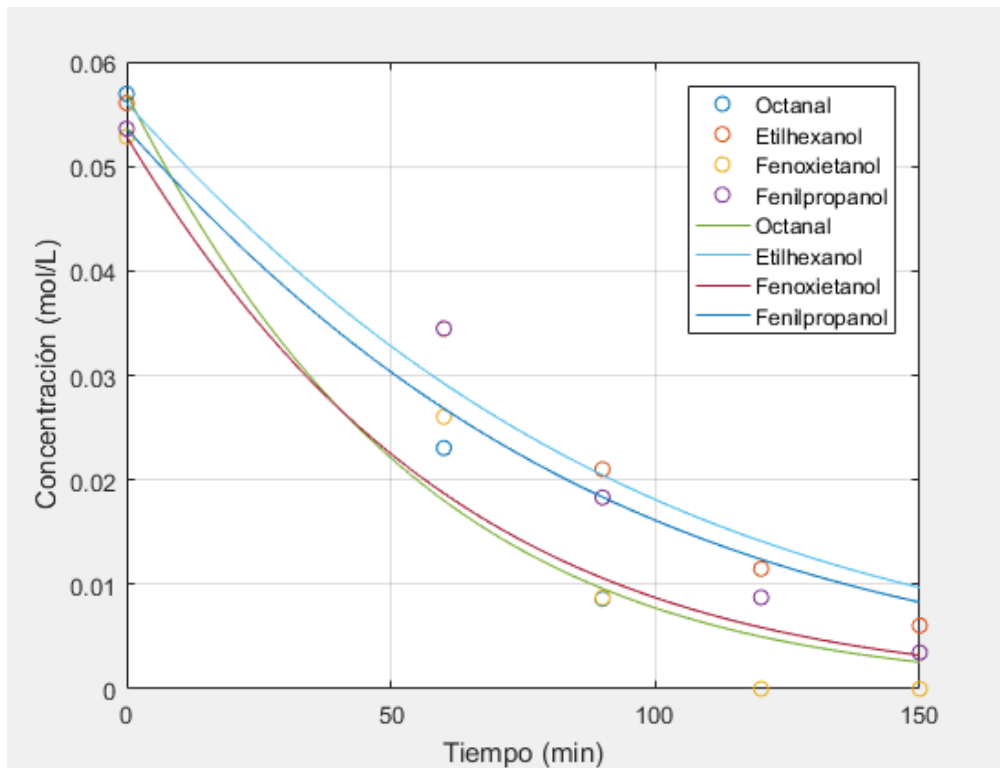


Figura 22. Gráfico de Concentración vs Tiempo utilizando el Modelo I para reacción de HDO con moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C.

Para el Modelo I, la expresión de adsorción se mantuvo elevado a la segunda potencia. Para ninguno de los compuestos el modelo presenta la presión adecuada.

Modelo II.

Se considera la adsorción disociativa del hidrogeno y la reacción superficial de un H adsorbido y la molécula oxigenada en sitios adyacentes. Tampoco tenemos razones para suponer una adsorción distinta de la molécula oxigenada. Entonces las ecuaciones LHHW respectivas son:

$$r = \frac{k_s^1 k_h' K_1 C_1}{(1 + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

$$r = \frac{k_s^2 k_h' K_2 C_2}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

$$r = \frac{k_s^3 k_h' K_3 C_3}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

$$r = \frac{k_s^4 k_h' K_4 C_4}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^2}$$

La figura 23 presenta los resultados del ajuste:

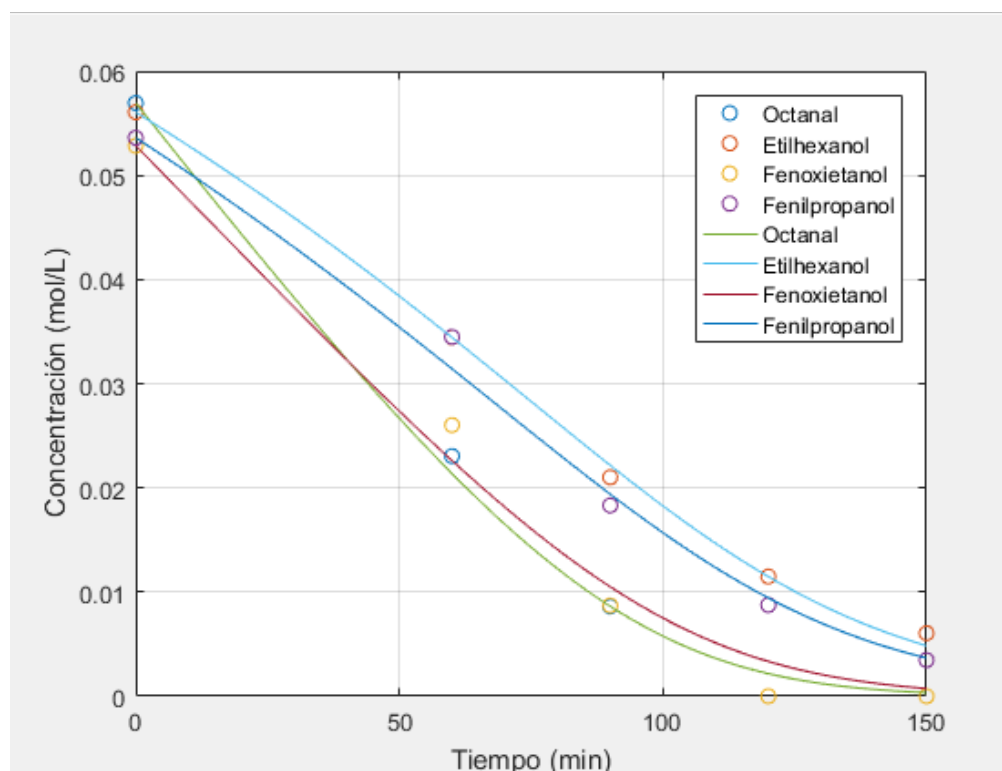


Figura 23. Gráfico de Concentración vs Tiempo utilizando el Modelo II para reacción de HDO con moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C.

Para el Modelo II, se optó por eliminar el efecto del hidrógeno de la expresión de adsorción en la ecuación del octanal, además de que para todos los compuestos, la expresión de adsorción está elevada a la segunda potencia. El modelo se adecúa casi perfectamente al comportamiento del octanal, para el fenoxietanol resulta también bastante certera la relación a tiempos altos, para el fenilpropanol sucede lo mismo, el modelo se ajusta mucho mejor a tiempo altos. En el caso del etilhexanol, la correlación con el modelo es casi perfecta.

Modelo III

Se resolverán las siguientes ecuaciones de rapidez de reacción propuestas:

$$r = \frac{k_s^1 k_h' K_1 C_1}{1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

$$r = \frac{k_s^2 k_h' K_2 C_2}{1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

$$r = \frac{k_s^3 k_h' K_3 C_3}{1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

$$r = \frac{k_s^4 k_h' K_4 C_4}{1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

La figura 24 demuestra los resultados del ajuste:

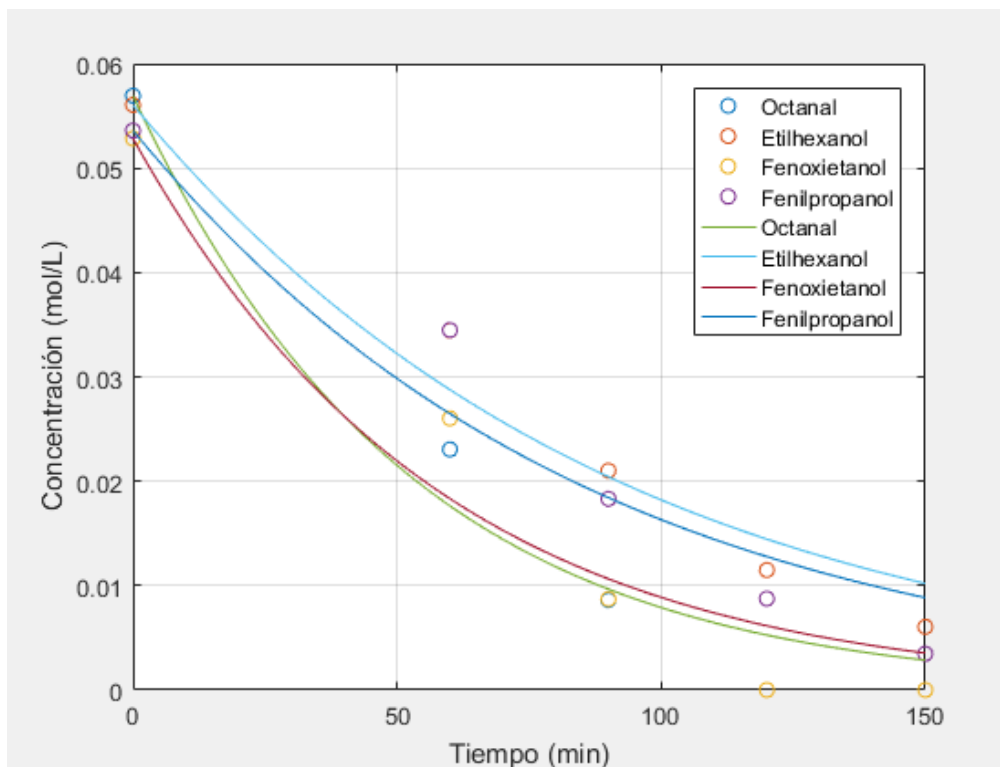


Figura 24. Gráfico de Concentración vs Tiempo utilizando el Modelo III para reacción de HDO con moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C.

Para el Modelo III, la expresión de adsorción se mantuvo elevada a la primera potencia. Para ninguno de los compuestos el modelo fue preciso.

Modelo IV

Se resolverán las siguientes ecuaciones de rapidez de reacción propuestas:

$$r = \frac{k_s^1 k_h' K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

$$r = \frac{k_s^2 k_h' K_2 C_2}{1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

$$r = \frac{k_s^3 k_h' K_3 C_3}{1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

$$r = \frac{k_s^4 k_h' K_4 C_4}{1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4}$$

La figura 25 demuestra los resultados del ajuste:

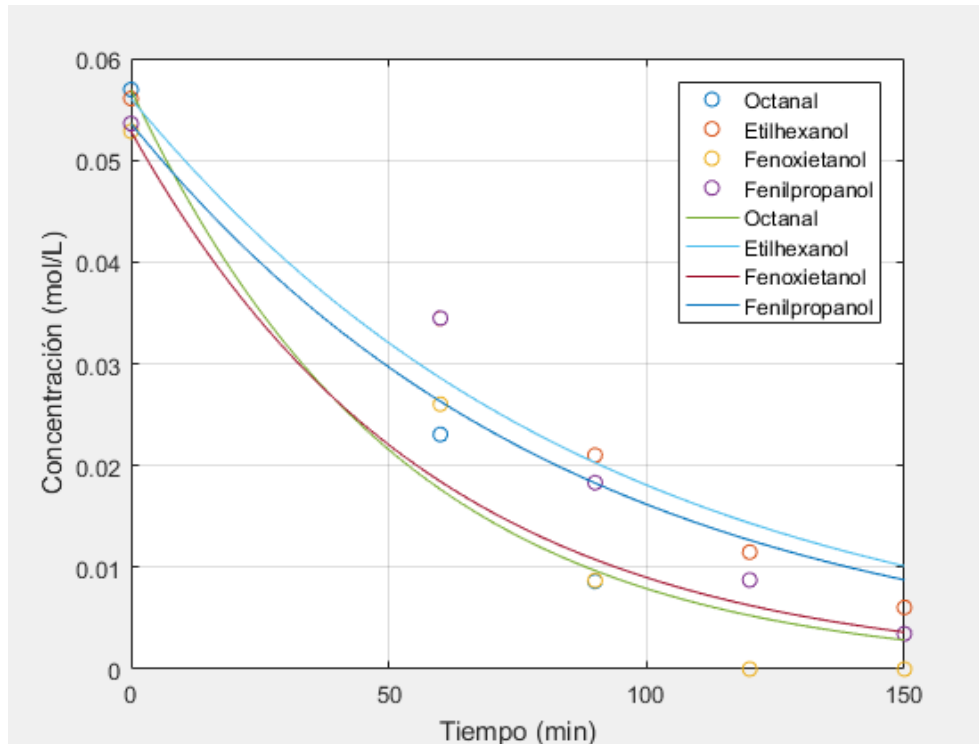


Figura 25. Gráfico de Concentración vs Tiempo utilizando el Modelo IV para reacción de HDO con moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C.

Para el Modelo IV, la expresión de adsorción se mantuvo elevada a la primera potencia, además de que se eliminó el efecto del hidrógeno de la expresión de adsorción en la ecuación del octanal. Para ninguno de los compuestos el modelo fue preciso.

Modelo V

Se resolverán las siguientes ecuaciones de rapidez de reacción propuestas:

$$r = \frac{k_s^1 k_h' K_1 C_1}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^3}$$

$$r = \frac{k_s^2 k_h' K_2 C_2}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^3}$$

$$r = \frac{k_s^3 k_h' K_3 C_3}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^3}$$

$$r = \frac{k_s^4 k_h' K_4 C_4}{(1 + k_h'^{1/2} + K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3 + K_4 C_4)^3}$$

La figura 26 demuestra los resultados del ajuste:

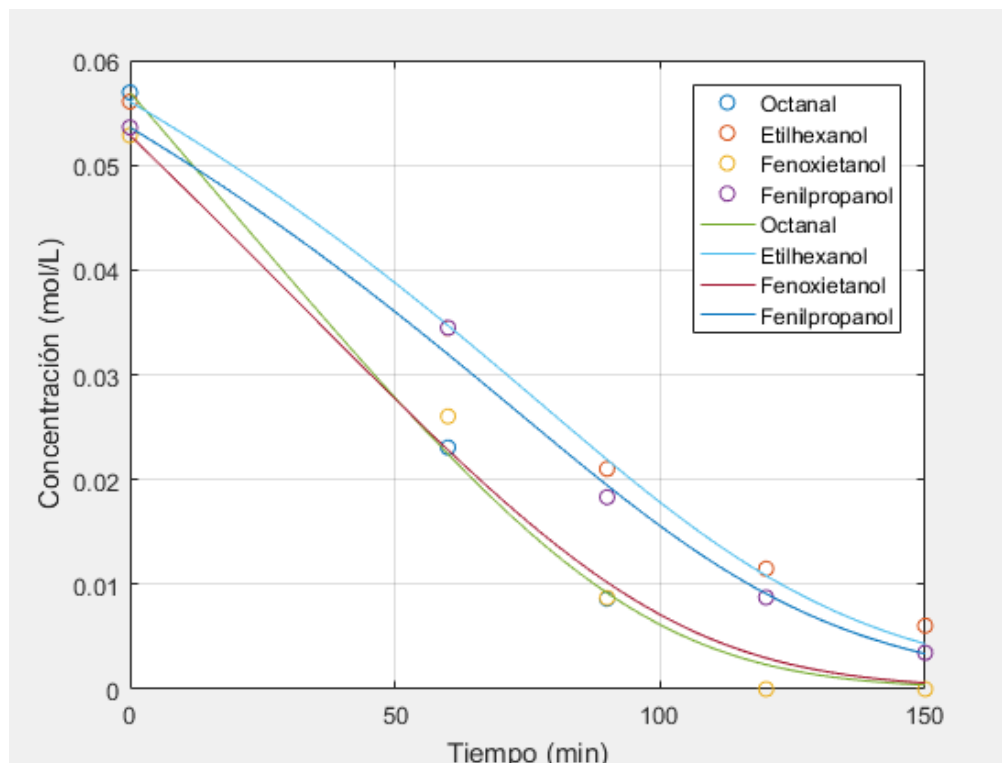


Figura 26. Gráfico de Concentración vs Tiempo utilizando el Modelo V para reacción de HDO con moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C.

Para el Modelo V, la expresión de adsorción se elevó a la tercera potencia, modelo más parecido al de la reacción con vainillina y al derivado por nosotros. El significado matemático de una reacción de tercer orden recae en la suposición que hay una reacción competitiva entre el hidrógeno y los reactivos oxigenados/nitrogenados.

El modelo se adecúa casi perfectamente al comportamiento del octanal, para el fenoxietanol resulta también bastante certera la relación a tiempos altos, para el fenilpropanol sucede lo mismo, el modelo se ajusta mucho mejor a tiempo altos. En el caso del etilhexanol, la correlación con el modelo es casi perfecta. La diferencia con el primer modelo es casi imperceptible.

Es evidente notar que los dos modelos que se ajustan adecuadamente a los datos experimentales son el Modelo II y el Modelo V. Los valores de las constantes calculadas del Modelo V se muestran en la Tabla 7.

En el caso del Modelo V, fue el modelo que derivamos de un mecanismo de reacción y el cual se encontró con mayor frecuencia en la literatura para reacciones similares, el hecho de que sea uno de los modelos que se ajusta mejor, refuerza la suposición del mecanismo propuesto.

Para el Modelo II, igual se adecua considerablemente bien a nuestros datos experimentales, a diferencia del Modelo V, este modelo no fue derivado matemáticamente en el presente trabajo sino que está basado en modificaciones heurísticas a la ecuación para después proponer el mecanismo de reacción. Como se mencionó anteriormente, el correcto uso de una ecuación LHHW según debates académicos es primero asumir un mecanismo de reacción y luego derivar una ecuación ya que existen infinidad de modificaciones “heurísticas” que se le pueden hacer a una ecuación si partimos desde ahí. Por esta razón, y gracias a que el Modelo V (derivado al “deber ser”) se adecuó correctamente, no propondremos un mecanismo para el Modelo II.

Tabla 7. Constantes cinéticas calculadas para el Modelo V en la reacción de HDO de moléculas oxigenadas utilizando un catalizador de NiMo a 320°C.

Modelo	Constantes	
Modelo V	k ₁	1.52191
	k ₂	1.07881
	k ₃	1.50856
	k ₄	1.13342
	k ₅	0.01175

	k ₆	5.58537
	k ₇	3.99969
	k ₈	5.09958
	k ₉	4.05710

Discusión de los resultados

Se observa que tanto para CoMo y NiMo, el aumento de la temperatura favorece la formación de productos, sin importar la presencia del compuesto nitrogenado; lo cual cumple con la ecuación de Arrhenius.

La molécula oxigenada más reactiva en todos los casos es el octanal, un aldehído; le sigue el fenoxietanol, un éter; luego fenilpropanol, un alcohol aromático y el que reacciona peor es el etilhexanol, un alcohol lineal.

Para la reacción con moléculas oxigenadas, el catalizador NiMo es más eficiente que el CoMo cuando se utiliza una temperatura baja como 300°C, pero al utilizar una temperatura mayor como 320 °C, el catalizador CoMo resulta considerablemente mejor.

Para la reacción con moléculas oxigenadas en presencia de una molécula nitrogenada, el catalizador CoMo resultó ser más eficiente para los dos valores de temperatura utilizados, ya que con el catalizador NiMo, fue evidente que la molécula nitrogenada estaba envenenando la reacción.

Después de una revisión de los productos obtenidos y analizando los posibles esquemas de reacción, fue evidente para algunos casos faltaba el etanol como producto de reacción. Este no fue cuantificado porque el cromatógrafo utiliza acetona para el lavado de la jeringa y este componente eluye en un tiempo muy cercano al etanol en nuestras condiciones.

De la reacción del 2-fenoxietanol, un éter; esperábamos al etilenglicol como producto dado a la desoxigenación del enlace al benceno, pero nunca se mostró en el espectro de masas. Suponemos que hubo una descomposición generando etanol y agua.

Se intentaron realizar los ajustes de ley de potencia para ambos catalizadores y para las diferentes reacciones. Al revisar la cinética de la reacción, es notable que el primer orden se ajusta bien para la reacción con ambos catalizadores a 300°C, con esto es posible calcular las constantes de rapidez y los valores independientes en la ecuación de Arrhenius. Para las reacciones a 320°C, se optó por un ajuste cinético LHHW, el cual se ajustó a un modelo derivado asumiendo una reacción competitiva entre el hidrógeno y las moléculas oxigenadas/nitrogenadas además de la reacción superficial como el paso lento.

Conclusiones

Se identificaron las moléculas orgánicas más representativas sean oxigenadas o nitrogenadas para entender las posibles reacciones que se presentaría al realizar el procesamiento del biocrudo. Las moléculas modelo utilizadas fueron: octanal, etilhexanol, fenoxietanol, fenilpropanol y piridina.

Se hicieron reaccionar las moléculas elegidas en un reactor y se analizó la composición resultante de la mezcla oxigenada demostrando el comportamiento de cada molécula. Además de que, con el análisis del espectrómetro de masas, resultaron esquemas de reacción simples y entonces se hizo un estudio cinético ajustando los resultados a un modelo de rapidez de primer orden para los experimentos a 300°C y a un modelo LHHW para los experimentos a 320°C, el modelo LHHW elegido fue parecido al investigado en el trabajo de Aliu y al derivado por nosotros, y mantener la expresión de adsorción (denominador) elevada al cubo, además de uno de Arrhenius para cada molécula elegida.

El catalizador de NiMo es bueno reduciendo el contenido de moléculas oxigenadas, pero al adicionar la piridina a la mezcla, fue notable que la eficiencia de este catalizador disminuyó considerablemente, mientras que el catalizador de CoMo tuvo un desempeño mucho mejor con la adición de la molécula nitrogenada. Por lo tanto, se identificó que el catalizador de CoMo es el mejor en reducir el contenido de oxígeno y nitrógeno de la mezcla modelo de biocrudo.

Bibliografía

Bravo, I. N., Velásquez-Orta, S., Cuevas-García, R., Monje-Ramírez, I., Harvey, A., & Ledesma, M. O. (2019). Bio-crude oil production using catalytic hydrothermal liquefaction (HTL) from native microalgae harvested by ozone-flotation. *Fuel*, 241, 255–263. doi: 10.1016/j.fuel.2018.12.071

Biller, P., Madsen, R. B., Klemmer, M., Becker, J., Iversen, B. B., & Glasius, M. (2016). Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition. *Bioresource Technology*, 220, 190–199. doi: 10.1016/j.biortech.2016.08.053

Zainan, N. H., Srivatsa, S. C., Li, F., & Bhattacharya, S. (2018). Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*. *Fuel*, 223, 12–19. doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.166

Panahi, H. K. S., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Rehan, M., & Nizami, A.-S. (2019). Recent updates on the production and upgrading of bio-crude oil from microalgae. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100216. doi: 10.1016/j.biteb.2019.100216

Aliu, E., Hart, A., & Wood, J. (2019). Kinetics of Vanillin Hydrodeoxygenation Reaction in an Organic Solvent Using a Pd/C Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(33), 15162–15172. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02907>

Anderson, T. R., Hawkins, E., & Jones, P. D. (2016). CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*, 40(3), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>

Friedlingstein, P., Jones, M. W., O'Sullivan, M., Andrew, R. M., Hauck, J., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quéré, C., Bakker, D. C. E., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Anthoni, P., Barbero, L., Bastos, A., Bastrikov, V.,

Becker, M., ... Zaehle, S. (2019). Global Carbon Budget 2019. *Earth System Science Data*, 11(4), 1783–1838. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019>

Johansson, T. B. (1994). Renewable sources of energy and climate change mitigation. *Renewable Energy*, 5(1–4), 67–68. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(94\)90355-7](https://doi.org/10.1016/0960-1481(94)90355-7)

United Nations, General Assembly (2012). The future we want. Resolution adopted by the General Assembly on 27 July 2012, 66/288, A/RES/66/288. http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/66/288&Lang=E.

What are Biofuels - BioFuel Information. (2010). <http://biofuel.org.uk/what-are-biofuels.html>

Review of EU biofuels directive, Public consultation exercise, April-July 2006 Input from Novozymes A/S. (2006). <http://news.bio-based.eu/media/news-images/20060613-08/novozymes.pdf>

Schmetz, E., Gray, D. (2007, July 31). *Increasing Security and Reducing Carbon Emissions of the U.S. Transportation Sector: A Transformational Role for Coal with Biomass*. TRID: The TRIS and ITRD Database. <https://trid.trb.org/view/883937>

Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3), 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>

Wehr, John D. (2007). Algae: Anatomy, Biochemistry, and Biotechnology by Barsanti, L. & Gualtieri, P. *Journal of Phycology*, 43(2), 412–414. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2007.00335.x>

Khoo HH, Sharratt PN, Das P, et al. (2011) Life cycle energy and CO₂ analysis of microalgae-to-biodiesel: Preliminary results and comparisons. *Bioresources Technology* 102: 5800-5807.

Brennan, L., & Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 557–577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>

Khan, M. I., Shin, J. H., & Kim, J. D. (2018). The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microbial Cell Factories*, 17(1), 2. <https://doi.org/10.1186/s12934-018-0879-x>

Ehimen, E. A., Sun, Z. F., & Carrington, C. G. (2010). Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. *Fuel*, 89(3), 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.011>

Producción de biodiesel a partir de microalgas: Parámetros del cultivo que afectan la producción de lípidos. (2013). *Acta Biológica Colombiana*, 18(1), 43–68. <http://www.bdigital.unal.edu.co/33073/1/32832-166665-1-PB.pdf>

Marcilla, A., Catalá, L., García-Quesada, J. C., Valdés, F. J., & Hernández, M. R. (2013). A review of thermochemical conversion of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.032>

Yang, C., Li, R., Cui, C., Liu, S., Qiu, Q., Ding, Y., Wu, Y., & Zhang, B. (2016). Catalytic hydroprocessing of microalgae-derived biofuels: a review. *Green Chemistry*, 18(13), 3684–3699. <https://doi.org/10.1039/c6gc01239f>

Jie Li, Yinzhen Pan, Minsong Chen, Bingchen Zhu, REACTION KINETICS FOR OLEFIN HYDROGENATION OVER COBALT-MOLYBDENUM HYDROTREATING CATALYST AND MODEL STUDY OF CATALYST PROPERTIES, *Fuel Science and Technology International*, 10.1080/08843759508947711, 13, 7, (857-879), (1995).

Hisamitsu, T., Komori, K., Ozaki, H., "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, vol. 34, (1987), p. 259.

Massoth, F. E. (1979). ChemInform Abstract: CHARACTERIZATION OF MOLYBDENA CATALYSTS. *Chemischer Informationsdienst*, 10(20), 265–310. <https://doi.org/10.1002/chin.197920374>

Mora-Vergara, I. D., Hernández Moscoso, L., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S. A., & Baldovino-Medrano, V. G. (2018). Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and

CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium. *Catalysis Today*, 302, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.015>

Warren, J. J. (2018). *Introduction to Catalysis*. <https://slideplayer.com/slide/13943941/>

Okoro, V., Azimov, U., Munoz, J., Hernandez, H. H., & Phan, A. N. (2019). *Microalgae cultivation and harvesting: Growth performance and use of flocculants - A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115, 109364. doi:10.1016/j.rser.2019.109364

Morales, M., Collet, P., Lardon, L., Hélias, A., Steyer, J.-P., & Bernard, O. (2019). *Life-cycle assessment of microalgal-based biofuel*. *Biofuels from Algae*, 507–550. doi:10.1016/b978-0-444-64192-2.00020-2

Show, K.-Y., Yan, Y.-G., & Lee, D.-J. (2019). *Algal biomass harvesting and drying*. *Biofuels from Algae*, 135–166. doi:10.1016/b978-0-444-64192-2.00007-x

E.W. Becker, L.V. Venkataraman, *Biotechnology and Exploitation of Algae—The Indian Approach*, 216, Agency for Technical Cooperation, Eschlorn, Germany, 1982.

Hu, Y., Bassi, A., & Xu, C. C. (2020). *Energy From Biomass*. *Future Energy*, 447–471. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102886-5.00021-9>

Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal., A* 2011, 407, 1.