

Hidrodeoxigenación de eugenol empleando catalizadores bifuncionales Ni-Pd y Ni-Pt sobre arcillas pilareadas con circonio

Eugenol hydrodeoxygenation employing bifunctional Ni-Pd and Ni-Pt catalysts on zirconium pillared clays

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea¹, Karen Jocelin García-Rodríguez², Margarita Mercedes González-Brambila³, José Guadalupe Pacheco-Sosa⁴, José Antonio Colín-Luna⁵

Zamora-Rodea, E.G; García-Rodríguez, K.J; González-Brambila, M.M; Pacheco-Sosa, J.G; Colín-Luna, J.A. Hidrodeoxigenación de eugenol empleando catalizadores bifuncionales Ni-Pd y Ni-Pt sobre arcillas pilareadas con circonio. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 6-15.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7006>

- 1 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.
Correo electrónico: gregorio-zamora@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4749-7926>
- 2 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.
Correo electrónico: al2162003716@azc.uam.mx
<https://orcid.org/0009-0007-8463-2505>
- 3 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.
Correo electrónico: margarita.gonzlezbrambila@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3268-1889>
- 4 Universidad Autónoma Juárez de Tabasco. México.
Correo electrónico: jgps2305@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-8074-9705>
- 5 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.
Correo electrónico: jacl@azc.uam.mx
<https://orcid.org/0000-0002-5495-1341>

Palabras clave

Bioaceite; eugenol; hidrodeoxigenación; catalizadores bifuncionales.

Resumen

En el presente trabajo se evaluaron catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos de Ni, Pd y Pt, empleando cargas metálicas totales menores al 3 % en peso soportados en arcillas pilareadas modificadas con cationes de circonio en la reacción de hidrodeoxigenación de eugenol a condiciones medias de presión y temperatura, 3 MPa y 573 K. Los catalizadores fueron sintetizados a través del método de impregnación en estado sólido y se caracterizaron textural y estructuralmente a través de fisiorción de N_2 y difracción de rayos X. El catalizador monometálico que presentó mayor actividad fue el de Pd con un contenido de metal del 1 % peso, $k = 4.94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, además alcanzó una conversión del 99.98 % a los 75 min de reacción y selectividades a 4-propilfenol y propil-ciclohexano de 22 y 29 % molar, respectivamente. Para el caso de los catalizadores bimetalicos, el más activo fue 1Ni1Pd, $k = 3.83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ con una conversión del 99.6 % a los 105 min y selectividades a 4-propilfenol y propil-ciclohexano de 14 y 31 % molar, respectivamente, provenientes de las reacciones de desmetoxilación e hidrodeoxigenación. Además, se encontró que la relación molar H/C empleando el catalizador 1Pt fue igual a 1.93 cercana a la encontrada en combustibles de aviación comerciales (1.98) o incluso mayor a la de biocombustibles de aviación reportados en la literatura (1.37).

Keywords

Bio-oil; eugenol; hydrodeoxygenation; bifunctional catalysts.

Abstract

This work evaluated bifunctional mono and bimetallic catalysts of Ni, Pd, and Pt using total metallic loading lesser than 3% wt. percent supported on pillared clays modified with zirconium cations in the hydrodeoxygenation reaction of eugenol at medium pressure conditions and temperature, 3 MPa, and 573 K, respectively. The catalysts were texturally and structurally characterized by means of N_2 physisorption and X-ray diffraction. The impregnation of the metallic phases was carried out through the solid-state impregnation method. The monometallic catalyst that presented the highest activity was that of Pd, $k = 4.94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; a conversion of 99.98% was reached at 75 min of reaction and selectivities to 4-propylphenol and propyl-cyclohexane, 22 and 29 % molar, respectively. In the case of bimetallic catalysts, the most active was 1Ni1Pd, $k = 3.83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, reaching a conversion of 99.6% at 105 min and selectivities to 4-propylphenol and propyl-cyclohexane, 14 and 31% molar, respectively; derivated of demethoxylation and hydrodeoxygenation reactions. Furthermore, it was found that the H/C molar ratio using the 1Pt catalyst was equal to 1.93, close to that found in commercial jet fuels (1.98) or even higher than that of aviation biofuels reported in the literature (1.37).

Introducción

El uso desmedido de los combustibles fósiles ha generado un alarmante incremento en la concentración de gases como CO_2 , CO, CH_4 , NO_x y SO_x , etc. en la atmósfera, provocando así problemas medioambientales tales como el calentamiento global y la lluvia ácida. Por tal razón, la comunidad científica se ha dado a la tarea de investigar y desarrollar fuentes de energía alternativas y menos contaminantes como la energía solar, eólica, mareomotriz, hidráulica, geotérmica, o la energía que se puede producir a partir de biomasa [1]. La biomasa, es aquella

materia derivada de los seres vivos, cultivos, alimentos, plantas y residuos, la cual se puede aprovechar para la obtención de productos de alto valor agregado y biocombustibles. Dado su origen, la biomasa se puede clasificar en: primera, segunda y tercera generación. En la primera, se contemplan fuentes alimenticias tales como el maíz, trigo, cebada, etc.; en la segunda, se consideran a los residuos agroindustriales y forestales como la biomasa lignocelulósica, así como a los residuos domésticos: aceites vegetales o grasas animales. Finalmente, en la tercera incluye a la biomasa que ha sido generada con el fin de obtener energía, por ejemplo: microalgas, salicornia, higuerilla y *jatropha curcas* [2].

Actualmente, el diseño de biorrefinerías está basado en biomasa lignocelulósica dada la alta disponibilidad de esta materia prima. La principal fuente de biomasa lignocelulósica son los residuos forestales, los residuos agrícolas, los cultivos energéticos, los residuos sólidos municipales orgánicos y los residuos industriales (madera, papel, pulpa). La biomasa lignocelulósica presenta una estructura compleja [3], para su aprovechamiento requiere de un pretratamiento el cual se involucran diversos procesos termoquímicos como: licuefacción, gasificación, torrefacción, combustión y pirólisis [3]. Este último consta de la descomposición térmica de biomasa, en el rango de temperaturas de 623 a 923 K, en ausencia de aire. De este proceso se obtienen tres productos: biogás, biocarbón y el aceite pirolítico o bioaceite (BA) [4]. En investigaciones recientes [1-4] se ha reportado que la composición del BA abarca más de 400 especies, entre las principales se encuentran el ácido acético, propanoico, ésteres, alcoholes, cetonas, aldehídos, azúcares, furanos, fenoles, guayacoles tal como el eugenol, etc. Dado su elevado contenido de oxígeno, el bioaceite presenta propiedades indeseables, como alta corrosividad e inestabilidad térmica [5]. Una vía de mejora es a través del hidrotatamiento (HDT), el cual involucra una serie de reacciones donde se hidroxila y satura el BA, aunque también pueden ocurrir reacciones de hidroxigenación (HDO), descarboxilación/descarboxilación, desoxigenación directa, hidrogenación, craqueo, transalquilación e hidrogenólisis.

Las condiciones de presión de H_2 van de 2 a 8 MPa y temperaturas entre 523-773 K, en presencia de un catalizador heterogéneo bifuncional. Los catalizadores heterogéneos bifuncionales presentan dos tipos de sitios activos para HDO: el sitio metálico, encargado de la activación del hidrógeno, mientras que el sitio ácido (soporte ácido o metal oxofílico) para activar el oxígeno [6]. Se ha reportado ampliamente [1-6] el uso de catalizadores de metales como el Ru, Co, Rh, Ni, Pd y Pt presentan una alta actividad catalítica, mayor estabilidad y baja desactivación en el proceso de HDO de BA. Dichas cargas pueden ser mono o bimetálicas sobre óxidos de metales oxofílicos o soportes con acidez. Entre los materiales con acidez superficial se encuentran las zeolitas, las cuales son empleadas en procesos de refinación y petroquímicos, ya que propician reacciones de ruptura de enlaces C-C y C-O [1-6]. Sin embargo, presentan una limitante en cuanto a su tamaño de poro, por lo que la difusión de moléculas grandes hacia los sitios activos es complicada, como es el caso del dibenzofurano y oligómeros fenólicos presentes en el BA [5]. Actualmente, la investigación se ha concentrado en el estudio de sílices mesoporosas ordenadas tales como las SBA-15 y las MCM-41, caracterizadas por una estructura única y facilidad de modificación de sus propiedades fisicoquímicas. Debido a su alta área superficial ($> 800 \text{ m}^2/\text{g}$) y un sistema de poros uniforme, las sílices ordenadas son excelentes candidatos para aplicaciones donde se puedan evitar los problemas difusionales [4-5].

Por otro lado, las arcillas pilareadas (Pillared Interlayer Clay, PILC) son materiales laminares con cationes entre sus laminas los cuales incrementan el espacio interlaminar y favorecen el aumento del tamaño de poro, además de que el catión intercalado (Al, Ti, Zr, Cr, etc.) [7-9] le confiere propiedades fisicoquímicas distintas al de la arcilla original. Pueden alcanzar áreas cercanas a los $250 \text{ m}^2/\text{g}$, porosidad de micro a meso y alta estabilidad térmica [5]. Se han realizado diversos estudios en la HDO de bioaceites, por ejemplo, Soni et al. [7] desarrollaron un sistema

catalítico verde a base Ni y Co sobre arcilla natural para la conversión de aceite de algas en hidrocarburos de grado diésel, empleando oleato de metilo como molécula modelo. Reportaron que la descarboxilación y la descarbonilación fueron las rutas principales para el catalizador de Ni, mientras que la introducción de Co en el catalizador promovió la HDO a bajas cargas de metal (< 3 % peso). Los catalizadores preparados a partir de arcilla natural se consideran verdes debido a su buena reciclabilidad y baja lixiviación de metales (< 1 ppm) durante la reacción. En 2019, Adilina et al. [8] sintetizaron catalizadores de Ni-Mo soportados sobre Al-PILC en sus formas reducidas y sulfuradas para la HDO de guayacol una molécula modelo de bioaceite. El catalizador sulfurado mostró una mejor actividad y selectividad en comparación con el catalizador reducido, produciendo fenol como producto principal. Sin embargo, para este tipo de catalizadores sulfuro, la ausencia de una fuente de S en la mezcla reaccionante, produce una rápida desactivación, además de que el S hace inviable la sustentabilidad del proceso. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es determinar la actividad de catalizadores bifuncionales bimetálicos reducidos Ni-Pd y Ni-Pt soportados sobre arcillas pilareadas con cationes de circonio en la reacción de HDO de eugenol como molécula modelo de bioaceite.

Materiales y métodos

Síntesis y caracterización de los catalizadores

El soporte Zr-PILC fue sintetizado partiendo del procedimiento modificado por Colín et al [9]. De acuerdo con este procedimiento, 10 g de bentonita sódica (Sigma Aldrich) se pre-expandieron en 200 ml de una mezcla de acetona: agua (50:50), hasta dispersarla en todo el volumen. Previo al pilareo, se preparó una solución de cloruro de circonilo (Sigma Aldrich) 0.1 M a temperatura ambiente para obtener la solución oligomérica. Posteriormente, dicha solución se adicionó a la mezcla de arcilla mediante goteo lento y agitación vigorosa a una temperatura de 313 K por 4 h. Finalmente, la arcilla se filtró y lavó hasta la remoción total de cloruros, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h y calcinó hasta 823 K mediante una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min durante 1 h. Para la síntesis del catalizador, se empleó el método de impregnación en estado sólido utilizando acetilacetonato de Pt, Pd o Ni (Sigma Aldrich) como precursor de la fase metálica, y mediante molienda mecánica incorporar el metal al soporte. La carga metálica empleada de Pd o Pt y de Ni fueron de 1% peso para los monometálicos, mientras que para los bimetálicos se emplearon relaciones 1:1 y 1:0.5 con 1% peso de Ni en todos los casos y de 1 ó 0.5 % peso del metal noble. Finalmente, los catalizadores fueron calcinados a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min hasta 773 K por 4h en una atmósfera abundante de aire. Los soportes, así como los catalizadores fueron caracterizados textural y estructuralmente mediante fisisorción de N₂ y DRX.

Previo a la reacción química, los catalizadores calcinados se activaron en una corriente de H₂ a una temperatura de 623 K por una hora a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo gaseoso de 4 L/h. Finalmente, se enfriaron hasta temperatura ambiente en un flujo de N₂, por 30 min.

Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes (Parr Instruments) equipado con agitador tipo propela y mantilla de calentamiento. A condiciones de temperatura, presión, y agitación constante, 573 K, 3 MPa de H₂ y 1500 rpm, respectivamente. En una prueba típica, se utilizaron 50 ml de n-dodecano anhidro ≥99% de Sigma Aldrich y una relación 10:1 en peso de eugenol también de Sigma y de catalizador. En el cuadro 1 se muestra la designación de estos catalizadores para su mejor identificación. Finalmente, el análisis de los productos de reacción en fase líquida se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de

masas, inyectando las muestras por triplicado para disminuir la incertidumbre en la medición. El análisis estadístico se realizó mediante un análisis de varianza (ANOVA). A partir de los resultados experimentales se obtienen los valores de las medias cuadráticas y el valor del estadístico F para cada experimento [10], empleando como variable dependiente el porcentaje de conversión de eugenol. Finalmente, se utilizó el software Minitab 19 para realizar el análisis estadístico del diseño de experimentos.

Cuadro 1. Materiales evaluados en la HDO de eugenol.

No.	Material evaluado	No.	Material evaluado
1	Sin Catalizador	6	1Ni0.5Pd
2	Zr-PILC	7	1Ni0.5Pt
3	1Ni	8	1Ni1Pd
4	1Pd	9	1Ni1Pt
5	1Pt		

T= 573 K; P= 3 MPa; t= 6 h;

Resultados

Caracterización de los catalizadores

En la figura 1, se presentan los patrones de DRX de la montmorillonita, de la Zr-PILC, y de los diferentes catalizadores impregnados con una relación de 1 % peso de Ni, Pd y Pt. En la figura 1A), se puede observar el pico principal a un ángulo de difracción de 7.5° de 2θ correspondiente a la reflexión basal d(001) característico de las arcillas, así como los picos de montmorillonita (Mt), cristobalita (C) y cuarzo (Q), a un ángulo de difracción de 19.6 , 22 y 26.7° en 2θ , respectivamente. Para la Zr-PILC se muestra el patrón de difracción en la figura 1B), el pico del plano principal d(001) presentó un corrimiento a la izquierda a un ángulo de 5.1° de 2θ lo que indicaría, por un lado, la introducción del catión y la fijación de los pilares de ZrO_2 , y por otro un consecuente incremento en el espaciamiento interlaminar de 1.3 a 1.9 nm.

En el cuadro 2, aparecen las distancias interlaminares del soporte y de los catalizadores sintetizados. En este cuadro, se puede observar que para los catalizadores con Ni y Pd a distintas relaciones de carga no presentaron un cambio significativo en el espacio interlaminar, esto contrasta con los catalizadores que contienen Pt ya que el espacio interlaminar disminuyó aproximadamente 12 % con respecto a la Zr-PILC. Además, cabe resaltar que no se detectaron las reflexiones basales correspondientes a los metales de Ni, Pt y Pd, esto indicaría que se obtuvieron partículas de metal inferiores a 5 nm imperceptibles a DRX, por lo que se puede inferir que están bien dispersas sobre el catalizador.

Cuadro 2. Propiedades texturales y estructurales de bentonita, soporte Zr-PILC y catalizador mono-, bimetálico sobre Zr-PILC.

Soporte/Catalizador	S_{BET} [m ² /g] ^a	V_p [cm ³ /g] ^b	d_p [nm] ^c	$2\theta^d$	d [nm] ^e
Bentonita	15	0.06	3.53	7.45	1.32
Zr-PILC	211	0.19	3.87	5.14	1.91
1Ni	159	0.12	3.87	5.23	1.88
1Pd	174	0.13	3.89	5.06	1.94
1Pt	170	0.13	3.87	5.27	1.68
1Ni1Pd	182	0.13	3.88	5.06	1.94
1Ni1Pt	154	0.05	3.87	5.25	1.68

^a S_{BET} : área superficial BET; ^b V_p : Volumen de poro; ^c d_p : diámetro poro; ^d $2\theta^d$: ángulo de reflexión del plano d(001); ^eespacio interlamilar calculado empleando la ley de Bragg.

En la figura 2, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de la arcilla original, del soporte y de los catalizadores monometálicos. De acuerdo con la IUPAC, el tipo de histéresis que se presenta en la Zr-PILC (figura 2B) pertenece al tipo H4 característico de aglomerados de partículas que forman poros en forma de placas paralelas, comunes en materiales tipo arcillas. En el cuadro 2, se muestran los resultados de las áreas calculadas por el método BET. De acuerdo con este cuadro, se observa que el área de la Zr-PILC aumentó más de 10 veces respecto a la montmorillonita, mientras que para los catalizadores impregnados esta disminuyó en el orden Zr-PILC > 1Ni1Pd > 1Pd > 1Pt > 1Ni > 1Ni1Pt.

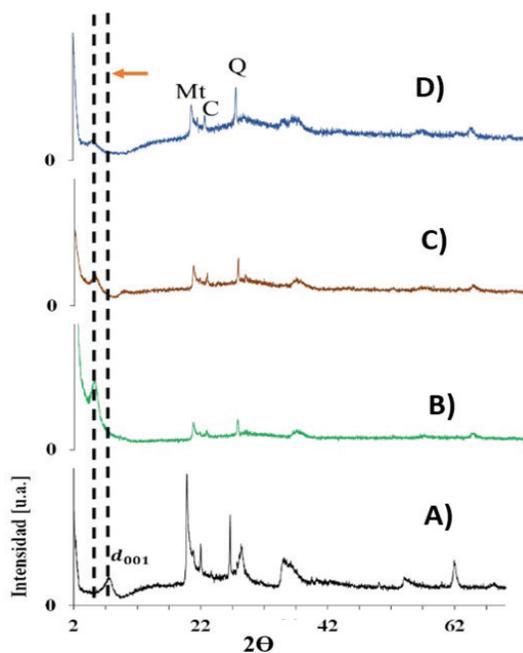


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores: A) Bentonita, B) Zr-PILC, C) 1Ni/Zr-PILC, D) 1Pd/Zr-PILC

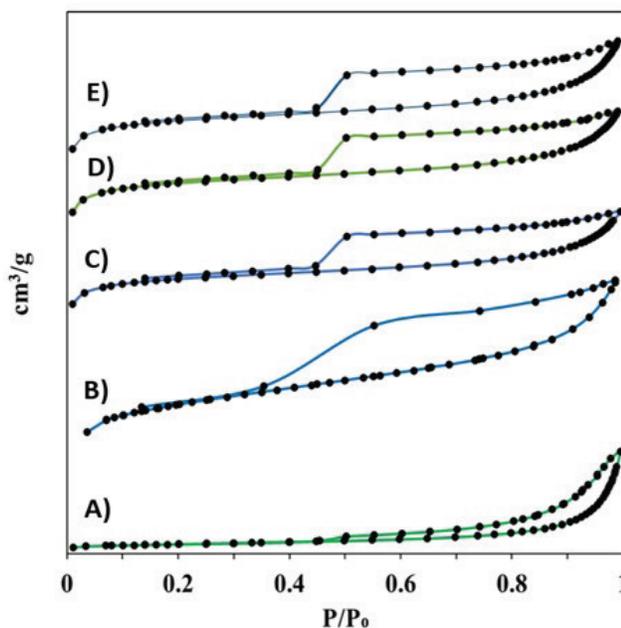


Figura 2. Isotherma de adsorción-desorción de A) Bentonita, B) Zr-PILC, C) 1Ni, D) 1Pd, E) 1Pt

Evaluación catalítica

En la reacción de HDO de eugenol empleando catalizadores de mono y bimetalicos soportados en Zr-PILC se identificaron por espectrometría de masas las siguientes especies: isómeros de eugenol, (E)-Isoeugenol (HMIAB) y (Z)-Isoeugenol (HBMZ), 2-metoxi-4-propilfenol (HMPB), 4-propilfenol (HPB), 4-propilciclohexanona (COP), propil- ciclohexano (PC) y en menor proporción se detectaron: éteres derivados del eugenol, fenoles, propil-ciclopentano (PF), heptanol y octanol. El cuadro 3, contiene las conversiones de los diferentes catalizadores, evaluados a 3 MPa y 573 K a 6 h de reacción. En dicho cuadro, se puede observar que al realizar la reacción en ausencia de catalizador se alcanzó una conversión del 38 %, selectividades a los isómeros del eugenol del 11.6 y 12.6 % molar para el HMIAB y HBMZ, respectivamente; y de 9.3 % molar para el HMPB. Al realizar la reacción con el soporte Zr-PILC se encontró que la conversión fue comparable a la reacción sin catalizador. En cuanto a la selectividad, se encontraron también productos de la isomerización del eugenol: HMIAB, HBMZ y HMPB con selectividades del 17, 1.3 y 13.7 %, lo cual podría estar relacionado con la acidez de este material quien promovería las reacciones de isomerización e hidrogenación.

Por otro lado, el catalizador monometálico 1Pd presenta una mayor conversión con respecto a los catalizadores 1Ni y 1Pt después de 6 h. En la figura 3, se puede observar que el catalizador 1Pd alcanza una conversión del 90 % en un lapso de 10 min. En el cuadro 3, se muestra que la actividad de este catalizador es de $k = 4.94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ mayor a la actividad observada en los catalizadores evaluados.

Cuadro 3. Conversión y selectividad de catalizadores mono y bimetalicos de Ni, Pd y Pt sobre Zr-PILC.

Catalizador (soportado en Zr-PILC)	Conversión (%)	Selec. (%)					k [min ⁻¹] x 10 ⁻²	R ²
		HMIAB	HBMZ	HMPB	HPB	PC		
s/catalizador	38.1 ± 2	11.6 ± 0.6	12.6 ± 0.63	9.3 ± 0.046	-	-	-	-
Zr-PILC	39.8 ± 2	17.0 ± 0.8	1.3 ± 0.06	13.7 ± 0.46	-	-	-	-
1Ni	98.1 ± 4.9	-	3.8 ± 0.19	58.3 ± 2.92	6.9 ± 0.34	-	2.6 ± 0.13	0.98
1Pd	99.9 ± 4.9	-	-	31.0 ± 1.55	22.0 ± 1.1	29.7 ± 1.48	4.9 ± 0.25	0.97
1Pt	96.8 ± 4.84	-	1.8 ± 0.09	8.7 ± 0.43	25.6 ± 1.28	27.0 ± 1.35	0.6 ± 0.03	0.98
1Ni 0.5 Pd	98.0 ± 4.9	-	5.3 ± 0.26	81.0 ± 4	13.4 ± 0.66	8.0 ± 0.4	1.9 ± 0.09	0.98
1Ni 1Pd	99.6 ± 4.9	-	-	38.3 ± 1.91	14.0 ± 0.7	31.2 ± 1.56	3.8 ± 0.19	0.99
1Ni 0.5Pt	99.8 ± 4.9	-	-	37.8 ± 1.89	25.2 ± 1.26	16.7 ± 0.83	1.8 ± 0.09	0.98
1Ni 1Pt	97.5 ± 4.8	-	-	26.2 ± 1.31	25 ± 1.24	31.1 ± 1.55	3.1 ± 0.16	0.97

T= 573 K; P= 3 MPa; t= 6 h;

Para el catalizador 1Ni se alcanzó una conversión del 94.8 % en 105 min y una selectividad del 58 % a HMPB favoreciendo la reacción de hidrogenación del grupo propilo, así como una selectividad del 7 % a HPB con lo cual se ve favorecida la reacción de desmetoxilación, pero no presenta selectividad a la reacción de HDO. Para el caso del catalizador de 1Pt alcanza una conversión del 96.8% hasta los 360 min. De acuerdo con el cuadro 3, para este catalizador se encontró una constante de velocidad de reacción igual a $0.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ inferior a los encontrados para los mono y bimetalicos de Ni y Pd. no obstante, este catalizador presenta selectividades similares al de 1Pd favoreciendo así las reacciones de desmetoxilación e HDO. En términos de selectividad los catalizadores de metales nobles son más selectivos a HPB y PC con respecto al de 1Ni.

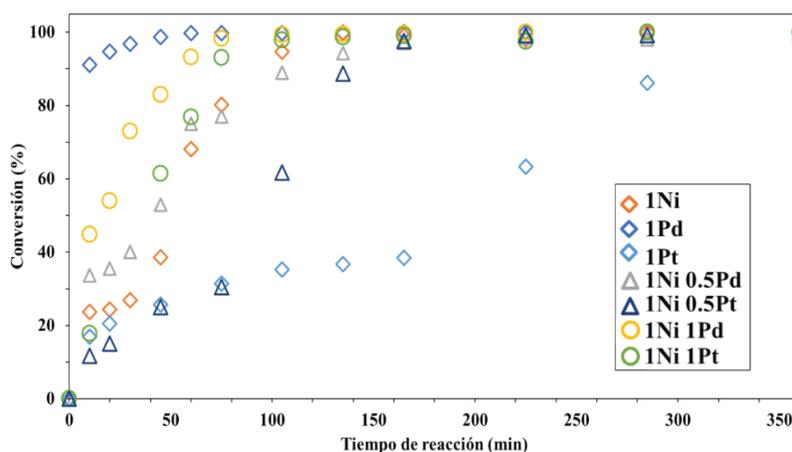


Figura 3. Conversión vs. tiempo de catalizadores mono y bimetalicos de Ni, Pd y Pt sobre Zr-PILC

En la figura 4, se muestran las relaciones molares H/C obtenidas en este trabajo frente a los combustibles comerciales (Jet A, Jet A-1, JP-8) y biocombustibles a partir de bioaceite (Biofuel-I y Biofuel-II) [11-12]. Según esta figura, se puede observar que el catalizador 1Pt presenta una relación H/C de 1.93 cercana a la de los combustibles comerciales (1.98) y mayor en comparación con la relación H/C del Biofuel-I (1.37), seguida del catalizador bimetalico 1Ni1Pd (1.71), por lo que los catalizadores de Ni-Pt y Ni-Pd son también potenciales para la obtención de combustibles de aviación renovables.

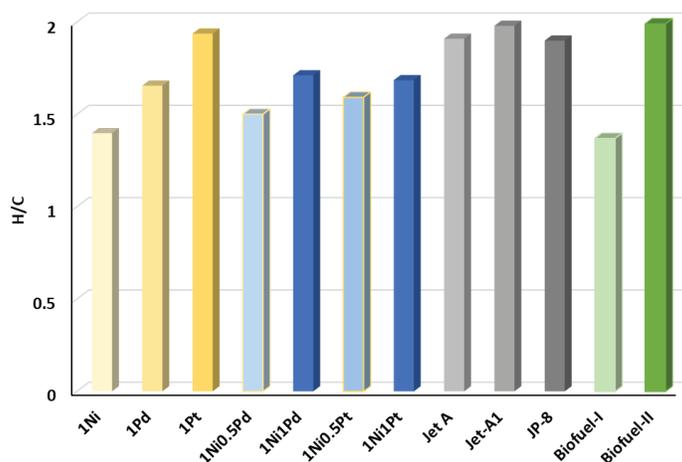


Figura 4. Comparación de la relación H/C de biocombustibles obtenidos en este

en este trabajo y biocombustibles comerciales. Fuente: [11-12].

Conclusiones

El soporte Zr-PILC presentó una alta actividad principalmente hacia reacciones de isomerización e hidrogenación del grupo propilo de la molécula de eugenol debido a la acidez moderada del catalizador. De igual manera la función metálica de Ni mejoró la hidrogenación del grupo de arilo, pero no así la ruptura de los enlaces C-O. Una vez adicionada la fase metálica de Pd y Pt se favorecieron las reacciones de desmetoxilación y HDO, siendo el Pt el catalizador con más propiedades hidrogenantes y el Pd con mayor selectividad hacia la formación de PC. En el caso de los catalizadores bimetálicos a diferente carga del metal noble, Pd o Pt, se obtuvo una mejora en las reacciones de HDO, ya que la proporción de productos hidrogenados y desoxigenados aumentó. El catalizador de 1Ni1Pd presentó una mejor selectividad y conversión en las reacciones de HDO, para la formación de HMPB, HPB y PC. Además, el producto final obtenido presentó relaciones molares H/C cercanas a las reportadas en combustibles comerciales de aviación.

Agradecimientos

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea, agradece al CONACYT por la beca otorgada en el Posgrado de Ingeniería de Procesos de la UAM-Azcapotzalco. Así como a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

Referencias

- [1] C. Kordulisa et al. "Development of nickel-based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 181,156–196, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.042>
- [2] A. Kumar et al. "Alternative biomass from saline and semiarid and arid conditions as a source of biofuels: Salicornia", *Biofuels: Greenhouse Gas Mitigation and Global Warming: Next Generation Biofuels and Role of Biotechnology*, 229–240, 2018. Springer India. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3763-1_13
- [3] A. Sullivan et al. "Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass". *Atmospheric Environment*, 47, 133–141, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.022>
- [4] A. Bjelić et al. "Bifunctional metallic-acidic mechanisms of hydrodeoxygenation of eugenol as lignin model compound over supported Cu, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru catalyst materials". *Chemical Engineering Journal*, 394, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124914>
- [5] X. Li et al. "The relationship between acidity, dispersion of nickel, and performance of Ni/Al-SBA-15 catalyst on eugenol hydrodeoxygenation". *Renewable Energy*, 149, 609–616, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.094>
- [6] M. Martinez-Klimov et al. "Bifunctional Pt–Re Catalysts in Hydrodeoxygenation of Isoeugenol as a Model Compound for Renewable Jet Fuel Production" *ACS Eng. Au*, 2, 436–449, 2022. <https://doi.org/10.1021/acseengineeringau.2c00015>
- [7] V. K. Soni et al. "Ni/Co-Natural Clay as Green Catalysts for Microalgae Oil to Diesel-Grade Hydrocarbons Conversion". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (6), 5351-5359, 47, 967–981, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00659>
- [8] I. B. Adilina et al. "Hydrodeoxygenation of Guaiacol as a Bio-Oil Model Compound over Pillared Clay-Supported Nickel–Molybdenum" Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 123, 35, 21429-21439, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01890>
- [9] J.A. Colín et al. "Pillar effects in MoS₂ catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment, preliminary study". *Applied Surface Science*. Vol 240, 1-4, 48-62, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.296>

- [10] Y. Zhu et al. "Optimization of reaction variables and macrokinetics for the hydrodeoxygenation of full range low temperature coal tar" *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 116:433-450, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0900-x>
- [11] P. Lahijani et al. "Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress" *Energy Conversion and Management* 286, 115956, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115956>
- [12] J. Wang et al. "Preparation of jet fuel range hydrocarbons by catalytic transformation of bio-oil derived from fast pyrolysis of straw stalk", *Energy* 86, 488-499, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.053>