



INGENIERITZA GOI ESKOLA TEKNIKO
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA
BILBAO

PROYECTO

DE

**ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN DEL ÁCIDO
LEVULÍNICO EN BIOCOMBUSTIBLE (MTHF)**

Alumno *San Juan Rodríguez, David*
Fecha *Septiembre, 2015*
Firma

Tabla de contenidos

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 1 |
| 2 | Memoria | 2 |
| 2.1 | Contexto | 2 |
| 2.2 | Combustibles fósiles | 2 |
| 2.2.1 | Petróleo..... | 2 |
| 2.2.2 | Gas Natural..... | 6 |
| 2.3 | Biocombustibles a partir de la biomasa | 9 |
| 2.3.1 | Biocombustibles de primera generación..... | 10 |
| 2.3.2 | Biocombustibles de segunda generación. | 14 |
| 2.3.3 | Conversión de LA a MTHF | 19 |
| 2.4 | Características del MTHF y aplicaciones | 24 |
| 3 | Alcance | 27 |
| 4 | Descripción de la metodología | 28 |
| 4.1 | Preparación de catalizadores | 28 |
| 4.1.2 | Sistema de calcinación, tamizado y reducción utilizado | 32 |
| 4.2 | Ensayos de actividad en el reactor y análisis de muestra | 33 |
| 4.2.1 | Alimentación y condiciones de operación en el reactor | 33 |
| 4.2.2 | Muestreo y análisis | 33 |
| 4.3 | Tipos de Caracterización del Catalizador | 34 |
| 4.3.1 | Método BET | 34 |
| 4.3.2 | Reacción a temperatura programada (TPR)..... | 35 |
| 4.3.3 | Desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD-NH ₃)..... | 35 |
| 4.3.4 | ICP-AES..... | 36 |
| 4.3.5 | Técnica de Difracción de Rayos X (XRD)..... | 36 |
| 4.3.6 | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). | 37 |
| 4.3.7 | Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)..... | 38 |
| 4.3.8 | Técnica termogravimétrica (TGA)..... | 38 |
| 4.3.9 | Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS)..... | 38 |
| 5 | Descripción de equipos | 40 |
| 6 | Reglamentos y Normativa | 49 |
| 7 | Planificación | 51 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 8 | Presupuesto | 54 |
| 9 | Resultados Experimentales | 56 |
| 9.1 | Parámetros y fórmulas | 57 |
| 9.1.1 | Conversión ($x_A(\%)$)..... | 57 |
| 9.1.2 | Selectividad ($S(\%)$) | 58 |
| 9.1.3 | Rendimiento ($Y(\%)$)..... | 58 |
| 9.1.4 | Superficie Especifica ($S_g(m^2/g)$)..... | 58 |
| 9.1.5 | Coque depositado (%)..... | 59 |
| 9.1.6 | Volumen de poro ($V_p(cm^3/g)$)..... | 59 |
| 9.1.7 | Radio de poro ($r_m(nm)$)..... | 59 |
| 9.1.8 | Reducibilidad | 60 |
| 9.2 | Ensayos | 60 |
| 9.2.1 | Comportamiento de los catalizadores con la alimentación de LA | 61 |
| 9.2.2 | Comportamiento de los catalizadores con alimentación de MTHF | 65 |
| 9.3 | Caracterización de los catalizadores | 66 |
| 9.3.1 | TGA | 66 |
| 9.3.2 | TPR..... | 69 |
| 9.3.3 | XRD | 74 |
| 9.3.4 | SEM/TEM..... | 76 |
| 9.3.5 | BET..... | 78 |
| 10 | Pliego de Condiciones Técnicas | 79 |
| 10.1 | Objetivo | 79 |
| 10.2 | Formación Personal | 79 |
| 10.3 | Normativa de Obligado Cumplimiento | 80 |
| 10.4 | Medidas de Seguridad | 81 |
| 11 | Conclusiones | 83 |
| 12 | Fuentes de información | 84 |
| 13 | Anexo | 91 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Producción de crudo desde 2009 a 2013. (Statistics, 2014)..... | 3 |
| Figura 2: Consumo de Petróleo desde 2009 a 2013 (Statistics, 2014)..... | 4 |
| Figura 3: Reservas de petróleo de 2010 a 2014 (Statistics, 2014) | 5 |
| Figura 4: Emisiones de CO ₂ (Statistics, 2014) | 6 |
| Figura 5: Producción de Gas Natural | 7 |
| Figura 6: Consumo de Gas Natural..... | 7 |
| Figura 7: Reservas de Gas Natural..... | 8 |
| Figura 8: Emisiones de CO ₂ debido al consumo de Gas Natural | 8 |
| Figura 9: Variación del precio del crudo con el tiempo (Statistics, 2014)..... | 9 |
| Figura 10: Ciclo del carbono (Energy S. I., 2011)..... | 10 |
| Figura 11: Producción de biocombustible de 1 ^a generación entre el 2006 y 2009 (sin biogás) (Energy S. I., 2011)..... | 11 |
| Figura 12: Producción de Etanol entre los años 2006 y 2011 (Energy S. I., 2011)..... | 12 |
| Figura 13: Producción de Biodiesel entre los años 2006 y 2011 (Energy S. I., 2011)..... | 13 |
| Figura 14: Composición de la biomasa (Energy Efficiency and Renewable Energy(EERE), 2007) | 14 |
| Figura 15: Esquema del proceso Biofine (de Souza, Mirandaa, & Luque, 2014)..... | 16 |
| Figura 16: Relación de formación de LA frente al tiempo (Jeong, Production of levulinic acid from glucosa mine by dilute-acid catalyzed hydrothermal process., 2014) | 18 |
| Figura 17: Desorción con amoniaco de los catalizadores (Ramli & Amin, 2014) | 19 |
| Figura 18: Descripción gráfica de la superficie del catalizador (Ross J. R., 2011)..... | 30 |
| Figura 19: Esquema del fenómeno de difracción (Hammond & Chrom, 1987) | 37 |
| Figura 20: Reactor BSTR..... | 40 |
| Figura 21: Tamices | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 22: Prensa hidráulica | 41 |
| Figura 23: Balanza (Toledo)..... | 42 |
| Figura 24: Cromatógrafo 7890A..... | 43 |
| Figura 25: Cromatógrafo 6890N | 43 |
| Figura 26: ICP-AES | 45 |
| Figura 27: Autosorb | 45 |
| Figura 28: Horno Carbolite..... | 46 |
| Figura 29: Horno vertical..... | 47 |
| Figura 30: Rotavapor | 47 |
| Figura 31: Digestor de Microondas ETHOS1 (CosmoBio) | 48 |
| Figura 32: Diagrama de Gantt..... | 53 |
| Figura 33: Ensayos de actividad de los catalizadores a 250°C con LA durante 5 horas, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm. | 61 |
| Figura 34: Ensayo del catalizador 35Ni/Al ₂ O ₃ con Etanol e Isopropanol a 250°C con LA durante 5 horas, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm..... | 62 |
| Figura 35: Comparación de las actividades entre 230°C y 250°C de los catalizadores 35Ni/Al ₂ O ₃ , 35Cu/Al ₂ O ₃ y 23Ni-12Cu/Al ₂ O ₃ con Isopropanol y LA durante 5 horas, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm..... | 63 |
| Figura 36: Comparación de la actividad del catalizador 23Ni-12Cu/Al ₂ O ₃ a diferentes temperaturas durante 5 horas con LA e Isopropanol, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm..... | 64 |
| Figura 37: Ensayo de 24 horas con el catalizador 23Ni-12Cu/Al ₂ O ₃ con 230°C de temperatura y presión de 12 bares para evaluar los rendimientos con el tiempo. | 64 |
| Figura 38: Comportamiento de los catalizadores con MTHF como alimentación con 250°C durante 5 horas con presión de hidrógeno de 36 bar y 600rpm. | 65 |
| Figura 39: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Ni/Al ₂ O ₃ , realizado con LA durante 5 horas a 250°C, en atmosfera de N ₂ hasta alcanzar los 200°C. | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 40: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA durante 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 67 |
| Figura 41: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA durante 5 horas a 250°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 67 |
| Figura 42: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA durante 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 68 |
| Figura 43: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni}-12\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA durante 5 horas a 250°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 68 |
| Figura 44: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni}-12\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA durante 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 69 |
| Figura 45: Señal recibida en el TPR del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura. | 69 |
| Figura 46: Señal recibida en el TPR del catalizador monometálico $35\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura. | 70 |
| Figura 47: Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico $30\text{Ni}-5\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura. | 71 |
| Figura 48: Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico $23\text{Ni}-12\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura. | 72 |
| Figura 49: : Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico $17\text{Ni}-17\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura. | 73 |
| Figura 50: Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico $12\text{Ni}-23\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura. | 74 |
| Figura 51: Intensidad (a.u) frente a ángulo incidente ($2\theta^\circ$) para los diferentes catalizadores. | 75 |
| Figura 52: SEM del catalizador $23\text{Ni}-12\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.Cu (arriba a la izquierda) y Ni (arriba a la derecha) barrido (abajo a la izquierda) y TEM (abajo a la derecha). (Martinez, 2015) | 77 |
| Figura 53: SEM del catalizador $17\text{Ni}-17\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.Cu (arriba a la izquierda) y Ni (arriba a la derecha) barrido (abajo a la izquierda) y TEM (abajo a la derecha). (Martinez, 2015) | 77 |

| | |
|--|----|
| Figura 54: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$ en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 93 |
| Figura 55: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$ en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 94 |
| Figura 56: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 94 |
| Figura 57: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 94 |
| Figura 58: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 240°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 95 |
| Figura 59:Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 240°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 95 |
| Figura 60: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 250°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 95 |
| Figura 61: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico $23\text{Ni-12Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 96 |
| Figura 62: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometalico $35\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$,reducido, en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 96 |
| Figura 63: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometalico $35\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$,reducido, en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 96 |
| Figura 64: : Ensayo termogravimétrico del catalizador monometalico $35\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 97 |
| Figura 65: : Ensayo termogravimétrico del catalizador monometalico $35\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 97 |
| Figura 66: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometalico $35\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 97 |
| Figura 67: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometalico $35\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$,realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 98 |

| | |
|--|-----|
| Figura 68: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 98 |
| Figura 69: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 98 |
| Figura 70: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 99 |
| Figura 71: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 99 |
| Figura 72: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, reducido, en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C | 100 |
| Figura 73: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, reducido, en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C | 100 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1: Características 6890N (Lopez-Uriónabarrenechea, de Marco, Caballero, Laresgoiti, & Adrados, 2012)..... | 43 |
| Tabla 2: Características 7890A (Lopez-Uriónabarrenechea, de Marco, Caballero, Laresgoiti, & Adrados, 2012)..... | 44 |
| Tabla 3:Partida del presupuesto. | 54 |
| Tabla 4: Resumen presupuesto. | 55 |
| Tabla 5: Análisis elemental de los catalizadores en el ICP-AES | 61 |
| Tabla 6: Resumen de los datos recogidos en la caracterización por el método XRD. | 76 |
| Tabla 7:Caracterización física de los diferentes catalizadores. | 78 |
| Tabla 8: Compuestos a utilizar en el proyecto..... | 91 |
| Tabla 9:Tabla de acrónimos/abreviaturas/formulas químicas..... | 92 |

1 Introducción

El presente documento corresponde al Proyecto de Fin Carrera que se ha realizado en la ETSI de Bilbao en el que se ha estudiado el efecto combinado del soporte y de un metal activo en reacciones de hidrogenólisis para la conversión del ácido levulínico (LA) a 2-metiltetrahidrofurano (MTHF), y el desarrollo de sistemas catalíticos mejorados que permitan dicho proceso. El documento respecto del proyecto se divide en *MEMORIA*, *RESULTADOS EXPERIMENTALES* y *PLIEGO DE CONDICIONES* principalmente.

En la *MEMORIA* se presenta el *contexto* del proyecto, donde se aportan argumentos sobre el uso del LA como reactivo e interés en la producción del MTHF, y su *alcance*. Para ello se realiza una revisión a la bibliografía existente sobre los contrastes del uso de combustibles fósiles y biocombustibles de los denominados 1ª generación. Seguidamente se realiza un estudio de las tecnologías existentes para el procesado de biomasa lignocelulósica y de las características físicas y aplicaciones del MTHF. Por último, en este apartado, se describe a *la metodología* a seguir a lo largo de la fase experimental del proyecto así como la *descripción de los equipos* necesarios para llevar a cabo los ensayos pertinentes, además de una *planificación* del proyecto, que se lleva a cabo en etapas y un *presupuesto* detallado de todas las partidas del proyecto.

En el bloque de *RESULTADOS EXPERIMENTALES* se detallan los *parámetros* para evaluar el comportamiento cinético y termodinámico de los catalizadores en la reacción. En este mismo apartado se describen los diferentes *ensayos* realizados a lo largo del proyecto y se discuten los resultados obtenidos. Finalmente, se exponen los ensayos de caracterización de los catalizadores utilizados en el proyecto.

Seguidamente, en el *PLIEGO DE CONDICIONES TÉCNICAS*, se analizan el conjunto de condiciones técnicas para el desarrollo del proyecto. Incluye información sobre la *formación del personal*, la *normativa de obligado cumplimiento* y las *medidas de seguridad*. Por último, se presentan las *CONCLUSIONES* obtenidas de la elaboración del proyecto, las *FUENTES DE INFORMACIÓN* consultadas y los *ANEXOS* con información complementaria a la desarrollada en el resto del documento.

2 Memoria

2.1 Contexto

Este proyecto se desarrollará en la Universidad de País Vasco (UPV/EHU), específicamente en el departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao. En el citado departamento desarrolla su actividad investigadora el grupo “Sustainable Process Engineering” (SuPrEn), grupo en el que se llevará a cabo el presente proyecto.

El proceso a estudio es la producción de MTHF a partir del LA, mediante diversos catalizadores en un reactor discontinuo. Para ello se desarrollarán y ensayarán catalizadores multifuncionales que favorezcan las reacciones de hidrogenación y deshidratación necesarias.

Las razones del interés de producción del MTHF, se exponen a continuación.

2.2 Combustibles fósiles

La demanda creciente de combustibles líquidos para el transporte, la disminución de los recursos fósiles correspondientes y el cambio climático global han hecho necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energía como la biomasa. La conversión de la biomasa a productos químicos útiles presenta, en general, un gran desafío. Este resulta ser especialmente ambicioso si el proceso debe ser realizado de manera sostenible y económicamente viable, con el fin de reemplazar el uso de combustibles fósiles por sustitutos renovables. (Carmen Ortiz-Cervantes, 2013)

2.2.1 Petróleo

Según *U.S Energy Information Administration* la producción de petróleo ha aumentado con el transcurso de los años tal y como se puede observar en la siguiente figura:

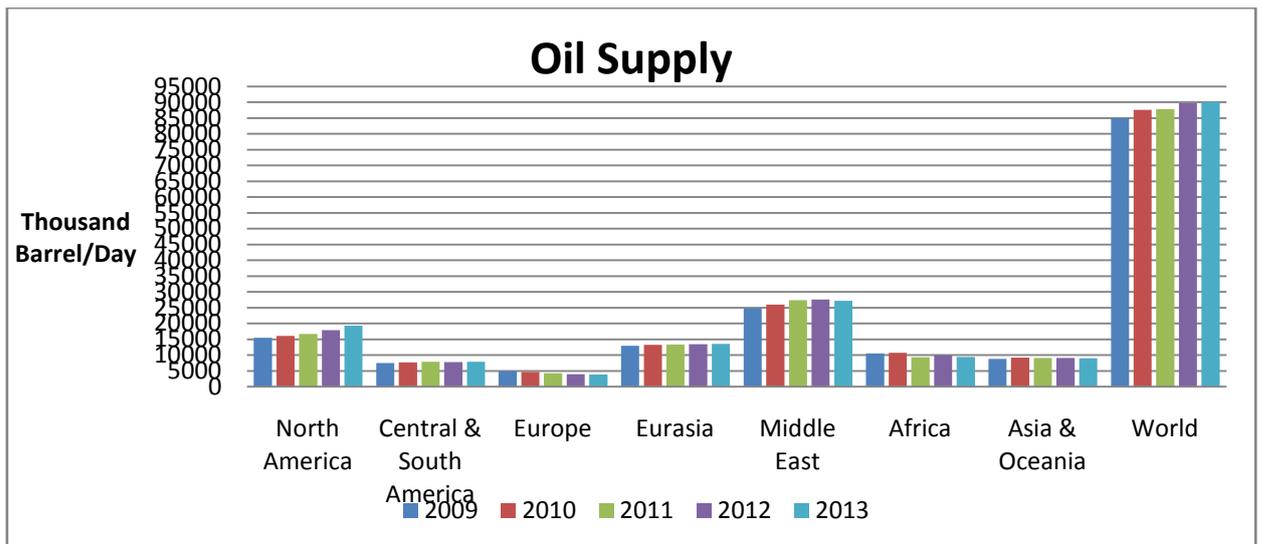


Figura 1: Producción de crudo desde 2009 a 2013. (Statistics, 2014)

La producción de crudo del 2009 a 2013 aumento un 6,07% (5,2 millones de barriles por día), correspondiendo al último año un 0,4% (0,4 millones de barriles) a nivel mundial. Se observa que la zona de Norte América es la única que sigue una tendencia de incremento de producción. Por el contrario, las demás zonas mundiales tienen una tendencia de producción relativamente constante excepto Europa que ha decrecido la producción en un 23%.

La producción de crudo no está directamente relacionada con el consumo en las diferentes zonas. Como se observa en la siguiente figura, en la zona de Asia y Oceanía y en la zona Central y Sur de América el consumo entre el 2009 y el 2013 aumentó un 11,89% y un 15,14% respectivamente, debido a países con economías crecientes (China, India, Brasil), compensando la caída en la zona de Europa.

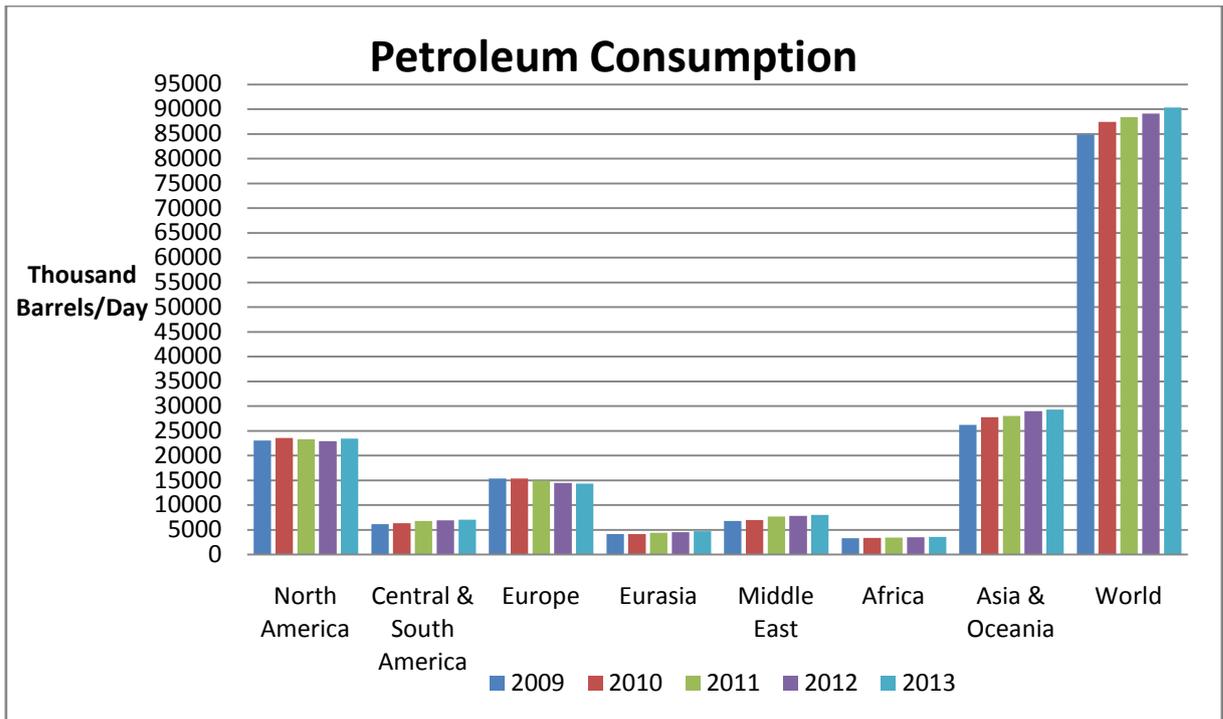


Figura 2: Consumo de Petróleo desde 2009 a 2013 (Statistics, 2014)

Por otra parte, las reservas mundiales de petróleo se estimaron en 1646 billones de barriles a finales del año 2013. El ascenso más pronunciado se produjo durante ese mismo año, incrementándose un 7,86% las reservas mundiales estimadas. La zona de Centro y Sur América es donde se produjo dicho ascenso, mientras que en las demás zonas mundiales se mantuvo relativamente constante, tal y como se aprecia en la siguiente figura. Los datos respecto al 2014 no se han calculado en su totalidad debido a la falta de cuantificación en la parte de Norte América, pero hasta el momento las reservas mundiales se estiman para el resto del mundo en el presente año en del orden de 1434 billones de barriles.

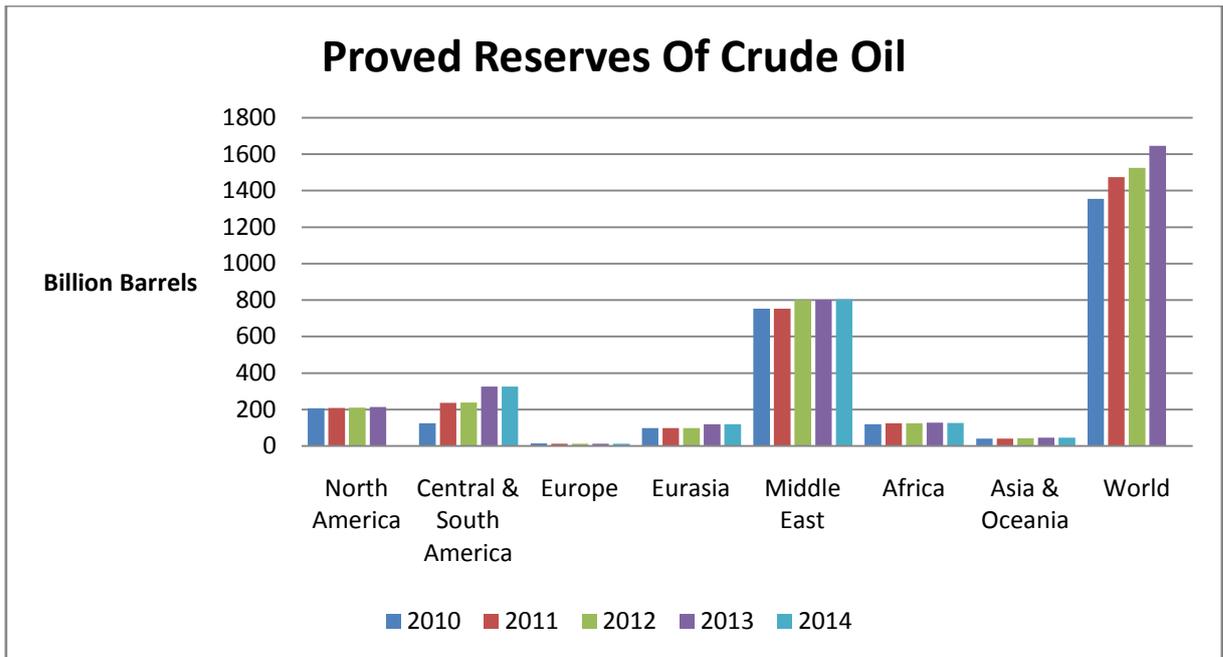


Figura 3: Reservas de petróleo de 2010 a 2014 (Statistics, 2014)

A pesar del incremento de las reservas mundiales, apenas aseguran 52,9 años de producción mundial actual. Los miembros de la OPEP siguen dominando las reservas mundiales, manteniendo el 72,6% del total mundial, si bien controlan menos de la mitad de la producción global y un 51% de las exportaciones.

Analizando los datos ofrecidos por la *U.S Energy Information Administration* se observa que las tasas de consumo y producción han aumentado, esto puede ser motivado por la apuesta de alternativas más sostenibles por parte de los países a la dependencia del petróleo.

En este sentido, el empleo del petróleo para la obtención de productos químicos y combustibles líquidos, afecta de manera directa al aumento de algunos gases de efecto invernadero (GEI) como el CO₂. La concentración atmosférica de CO₂ ha aumentado de 280 ppm en 1750 a 399,2 ppm en Noviembre de 2014 (42,57%). (Tans, 2014). El aumento de emisiones de CO₂ ha tenido lugar en la zona Asiática-Oceánica principalmente (Figura 4), pero además se observa un ascenso en la zona de Oriente Medio.

A pesar del aumento de emisión de CO₂, se espera que la tasa de consumo aumente un 30% en los próximos años produciendo de esta manera un continuo ascenso de las emisiones, (Serrano-Ruiz & Dumesic, 2011) produciendo un calentamiento de la atmósfera.

La atmósfera es prácticamente transparente a la radiación solar y su calentamiento se realiza de forma indirecta a través de la energía captada por la superficie terrestre. La energía radiada por ésta es de longitud más larga que la recibida de forma directa del sol,

por lo que en este caso el vapor de agua y el CO₂ atmosférico se encargan de captarla en la troposfera, siendo éste su principal mecanismo de calentamiento. (Camara, 2013).

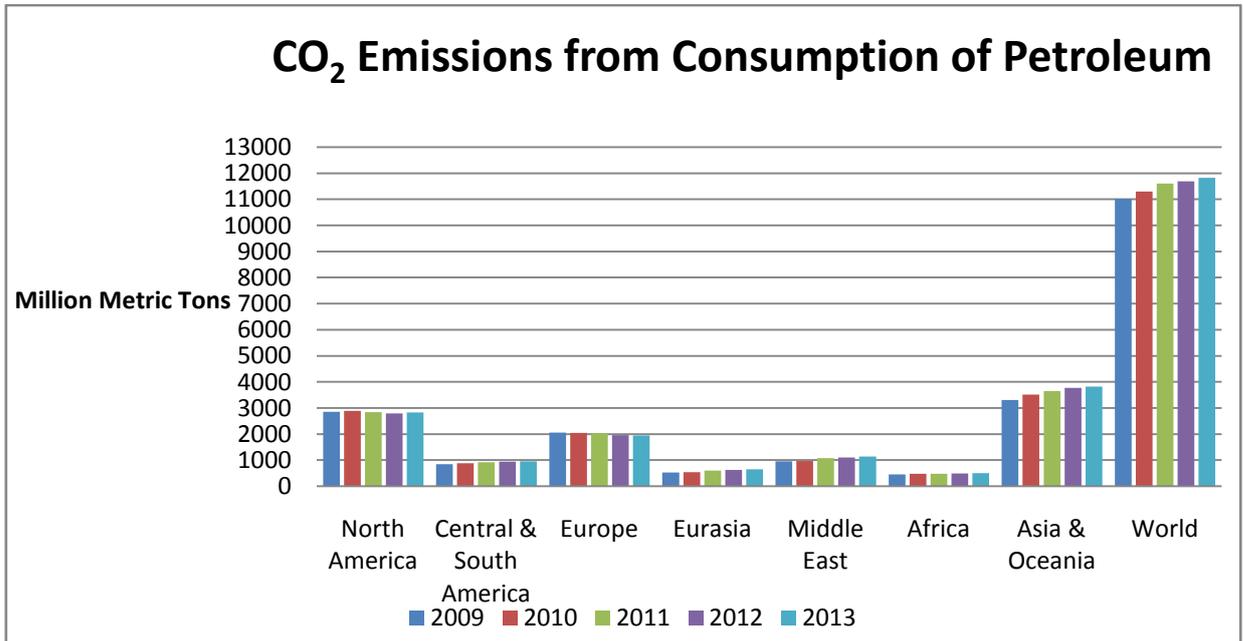


Figura 4: Emisiones de CO₂ (Statistics, 2014)

El calentamiento de la atmosfera produce un aumento continuo de la temperatura en la superficie del mar y de la Tierra, la disminución de la capa de nieve y hielo en la superficie terrestre y en los océanos, el crecimiento del nivel del mar, el aumento del contenido de humedad atmosférica, las variaciones en el patrón de precipitaciones dentro de las latitudes (suben en latitudes norte y disminuyen en las áreas subtropicales) y las variaciones en los patrones de circulación de viento y mar. (IPCC, 2001).

Además del CO₂, se producen otros GEI como el óxido nitroso (N₂O), monóxido de carbono (CO) y compuestos volátiles que controlan parte de la capacidad oxidante de la troposfera, así como la abundancia de ozono. Estos contaminantes actúan como GEI indirectos afectando tanto a la capa de ozono, como a los tiempos de vida de los GEI. (Navazo, 2013)

2.2.2 Gas Natural

En cuanto al gas, según *U.S Energy Information Administration* su producción aumentó a nivel mundial un 13,01% (Figura 5) entre los años 2009 y 2014. El mayor aumento se produjo en el Centro y Sur de América (15,44%) y Oriente Medio (31,52%). Por otra parte, la producción de gas natural en Europa se redujo un 4,42%.

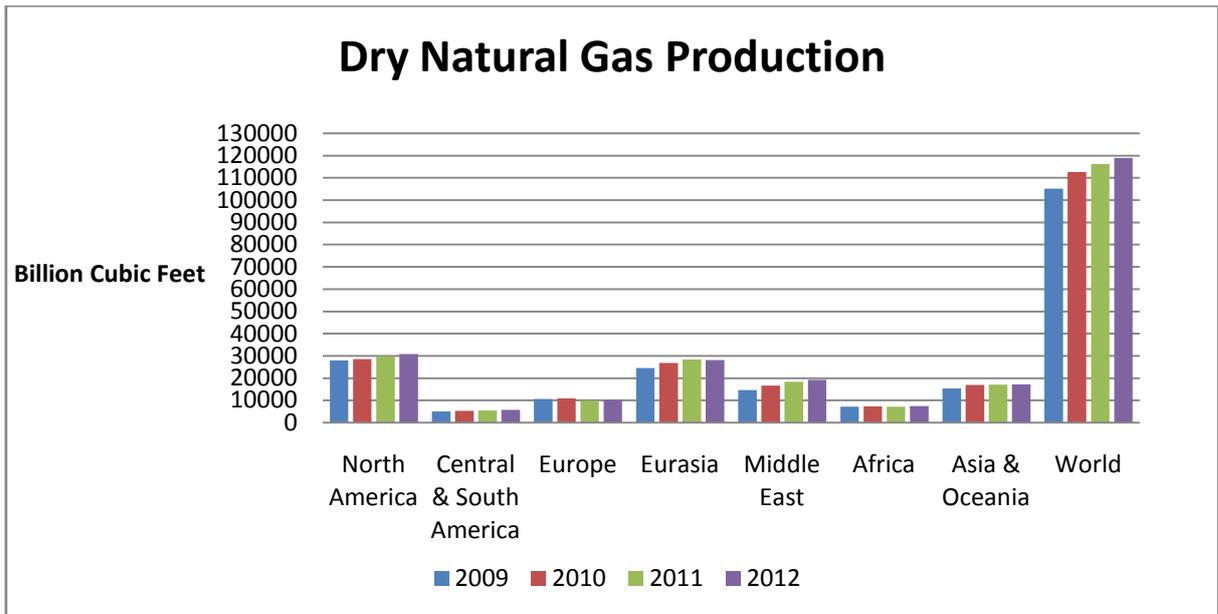


Figura 5: Producción de Gas Natural

Igualmente que en el caso del petróleo, la producción de crudo no está directamente relacionada con el consumo en las diferentes zonas. Como se observa en la siguiente figura, la zona de Asia y Oceanía y en la zona Central y Sur de América el consumo entre el 2009 y el 2013 aumentó un 25,09% y 27,23% respectivamente, debido a países con economías crecientes (China, India, Brasil), compensando la caída en la zona de Europa (2,38%).

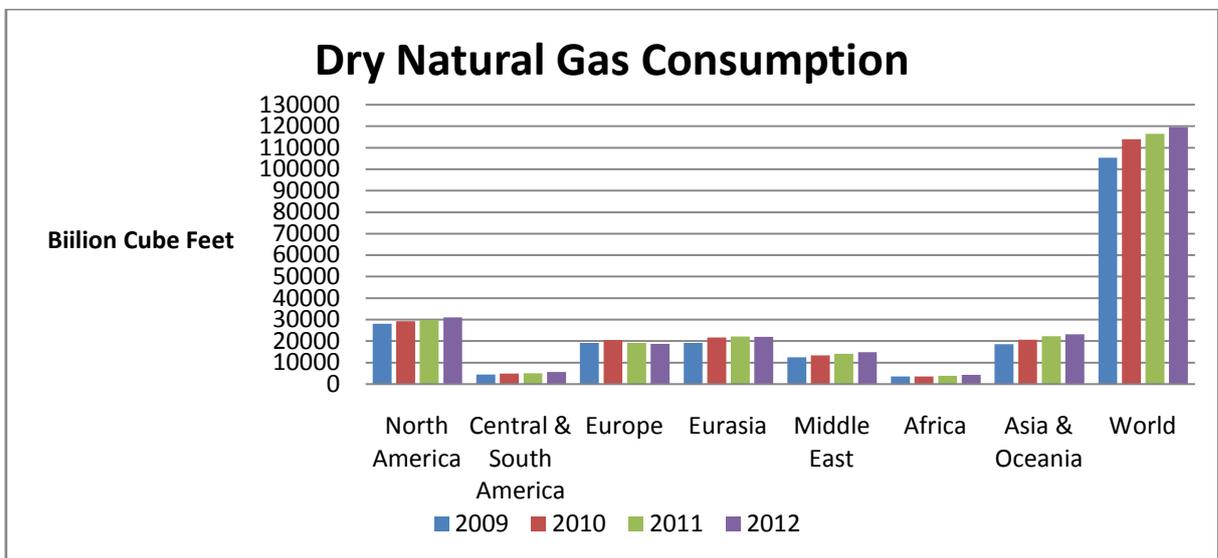


Figura 6: Consumo de Gas Natural

Las reservas de gas natural registradas en el año 2011 revelan que Asia-Oceanía y Norte América son las zonas con mayor cantidad de gas natural, representando un 32,43% y 27,29% de la cantidad mundial respectivamente.

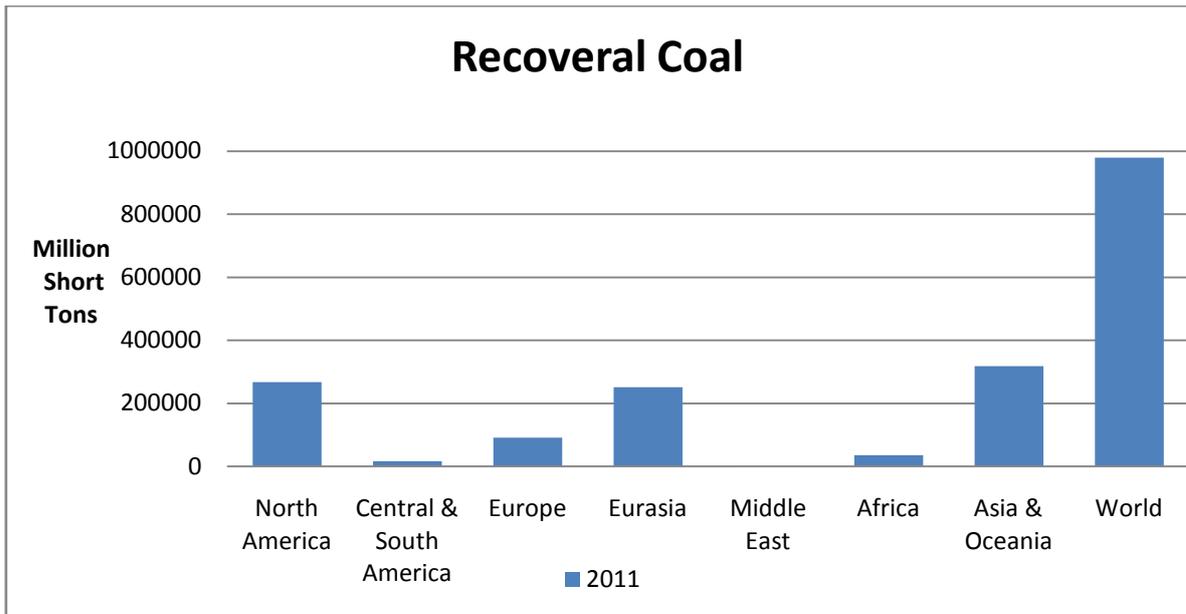


Figura 7: Reservas de Gas Natural

Por último, al igual que en el caso del petróleo, se observa que las tasas de consumo y producción han aumentado éste crecimiento registrado es inferior según la región pudiendo ser motivado por la apuesta de alternativas más sostenibles. Debido al aumento de consumo del gas natural, las emisiones de CO₂ también han ascendido de forma paulatina, durante el último año las emisiones crecieron un 2,1%.

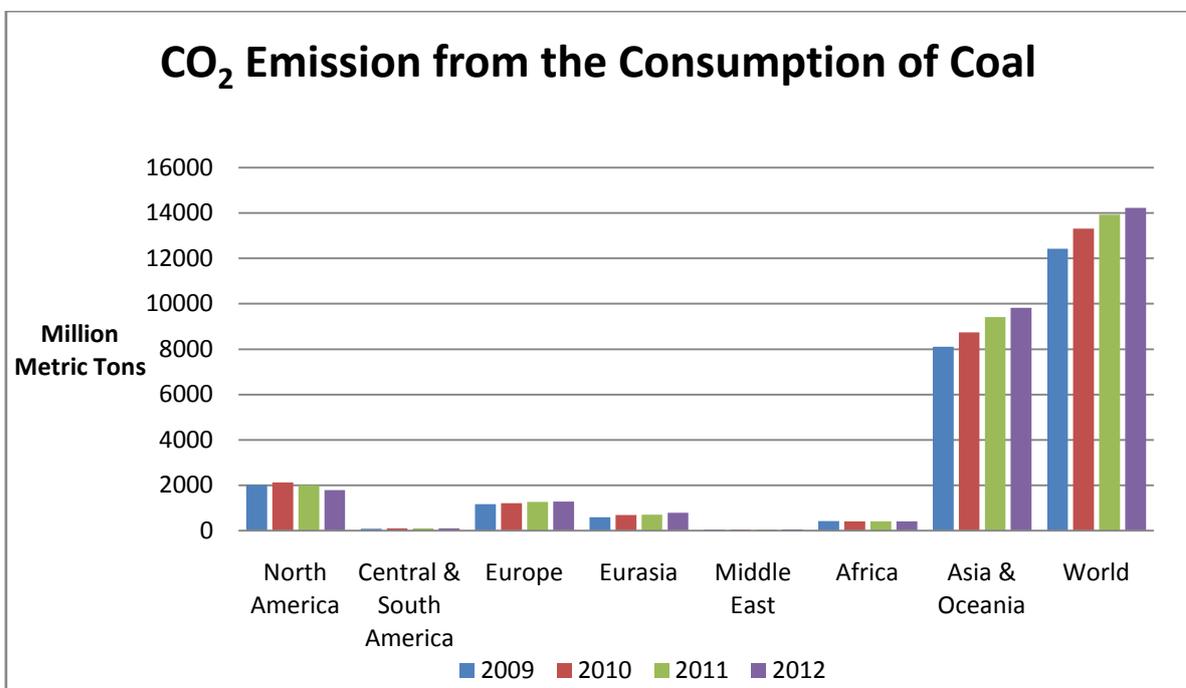


Figura 8: Emisiones de CO₂ debido al consumo de Gas Natural

Para finalizar, además del incremento de emisiones de GEI, hay que añadir que el precio del crudo ha aumentado desde el año 2009 hasta el 2014, a pesar de que este último año esté descendido de forma importante, como se puede observar en la siguiente figura.

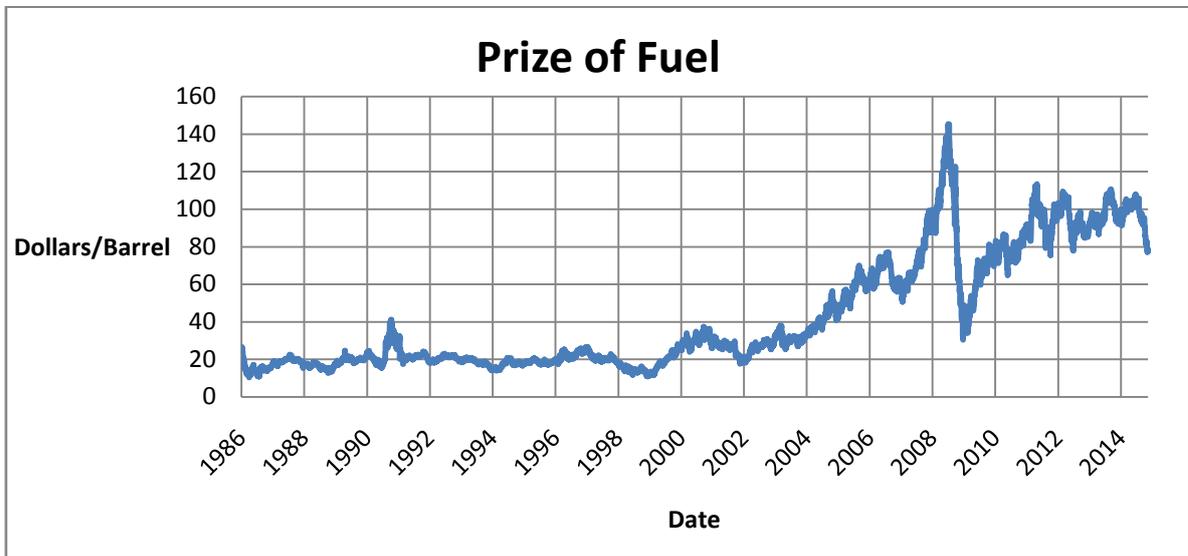


Figura 9: Variación del precio del crudo con el tiempo (Statistics, 2014)

2.3 Biocombustibles a partir de la biomasa

Una alternativa viable para combatir las desventajas del uso de petróleo y gas natural es la obtención de biocombustibles a partir de biomasa. Los biocombustibles líquidos derivados de azúcares, almidón o madera son, por su similitud, los preferidos en la actualidad. (Jeong, Production of levulinic acid from glucosa mine by dilute-acid, 2014). Los parámetros de cultivo, tratamiento, transporte y conversión de la biomasa a combustibles son importantes para la producción de GEI. En este sentido, el aumento de cultivo de biomasa favorece la absorción de CO₂, reduciendo de esta manera la intensidad neta de los GEI (David R, Henry H, Aimee E, & Constantine, 2011), como ilustra la siguiente figura (*U.S Energy Information Administration*).

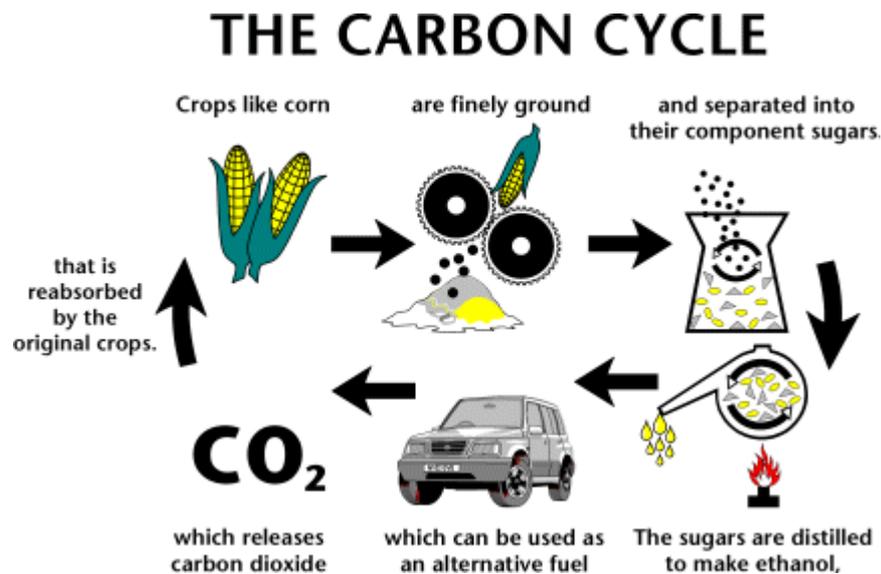


Figura 10: Ciclo del carbono (Energy S. I., 2011)

Podemos considerar tres clases generales de materias primas derivadas de la biomasa que son apropiadas para la producción de combustibles renovables: materias primas de almidón (incluyendo azúcares), las materias primas de triglicéridos, y materias primas lignocelulósicas. Las dos primeras corresponden a los biocombustibles de 1ª generación, mientras que las materias primas de origen lignocelulósico se emplean en los biocombustibles de 2ª generación. (Alonso, Bond, & and Dumesic, 2010)

2.3.1 Biocombustibles de primera generación

Los biocombustibles de primera generación utilizan tecnologías convencionales para procesar cultivos que también pueden ser utilizados para la producción de alimentos (por ejemplo, azúcares, almidón y aceites) y se componen principalmente de alcoholes (bioetanol) y aceites (biodiesel).

- Bioetanol: Producido a partir de plantas que contienen azúcar o cereal. Se utiliza como un sustituto de la gasolina.
- Biodiesel: Producido a partir de aceites vegetales o grasa de animal. Se utiliza como un sustituto de combustible en los motores diesel.
- Biogás: Producto que puede ser utilizado en vehículos destinados a ser alimentados mediante gas natural comprimido. (Sims & Taylor, 2008)

Las materias primas para fabricar bioetanol son polisacáridos de glucosa unidos por enlaces glicosídicos, tales como amilasa y amilopectina, que se hidrolizan fácilmente en los monómeros de azúcar constituyentes. Las materias primas triglicéricas son las que comprenden ácidos grasos y glicerol derivados de fuentes vegetales y animales para formar biodiesel. Estos combustibles son de fácil producción, ya que los procesos para obtenerlos

son tecnologías bien conocidas y se han perfeccionado a lo largo de muchos años de desarrollo. (Alonso, Bond, & and Dumesic, 2010)

Según *U.S Energy Information Administration* la producción de biocombustibles aumenta con el transcurso de los años como se puede observar en la siguiente figura.

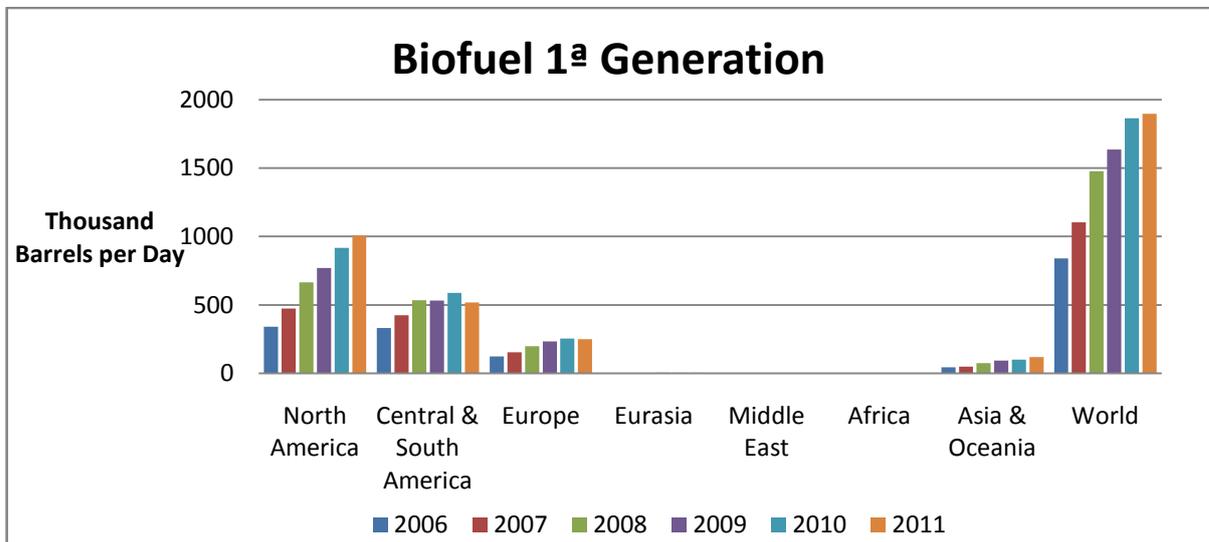


Figura 11: Producción de biocombustible de 1ª generación entre el 2006 y 2009 (sin biogás) (Energy S. I., 2011)

Se observa que Norte América en año 2011 produjo el 52,96% de la producción de los biocombustibles de primera generación. Ese mismo año, la producción ascendió un 1,7% de barriles alcanzando una producción de 1,8 millones de barriles diarios. Por el contrario, la zona mundial con menor producción, mientras se realizó el estudio, fue la zona de Oriente Medio sin producción alguna hasta el último año de estudio.

Los biocombustibles de primera generación han desempeñado un papel importante en el establecimiento de la infraestructura y en la adopción de políticas energéticas. Sin embargo cuando las emisiones se incluyen en el uso de un análisis del ciclo de vida sobre los GEI los beneficios son muy variables, y no siempre el resultado es tan bueno como se había previsto. La producción de los biocombustibles por lo general incluye la utilización de combustibles fósiles y fertilizantes necesarios para la producción de la biomasa, provocando así la emisión tanto de N_2O como de CO_2 . El principal reto en la investigación con los biocombustibles de primera generación está en la optimización de los procesos para reducir costes, de manera que los combustibles verdes puedan ser competitivos con los producidos a partir del petróleo. (Alonso, Bond, & and Dumesic, 2010). Sin embargo, con ello no se soluciona la problemática asociada al uso de materias con potencial aplicación alimentaria en su producción (Sims & Taylor, 2008).

2.3.1.1 Etanol

El bioetanol es el biocombustible más producido, 0,7 millones de barriles diarios en 2006, lo que supone más del 94% de la producción total de biocombustibles. Además la producción de etanol continúa aumentando, ya que se espera que su demanda crezca hasta más del doble de la actual en los próximos 10 años. Este rápido crecimiento es posible gracias a que las mezclas de etanol y gasolina pueden ser utilizadas en motores de gasolina modernos sin necesidad de ninguna modificación. Las zonas que más están impulsando la producción, según la tendencia de ascenso recopilada en los datos que se exponen en la figura 13, son Norte América, Europa y Asia-Oceanía. A pesar del descenso de producción en la zona Central y Sur de América, Brasil es el país que más bioetanol produce después de Estados Unidos. (Energy S. I., 2011)

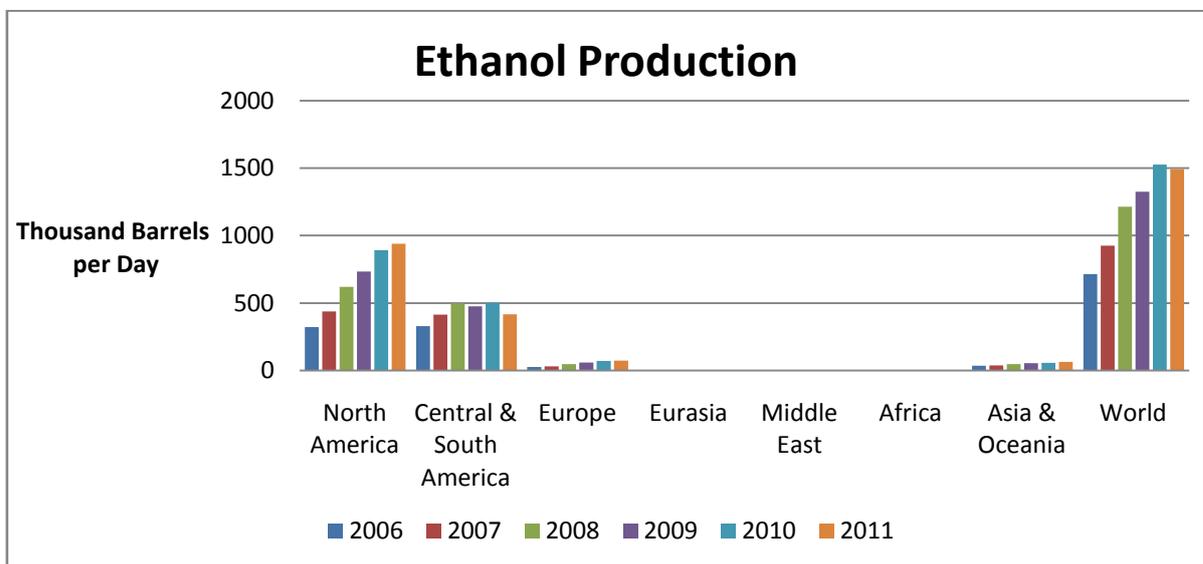


Figura 12: Producción de Etanol entre los años 2006 y 2011 (Energy S. I., 2011)

Los motivos por los cuales se producen variaciones diferentes según áreas y países tienen que ver con los costos de los tipos de cultivos, las prácticas agrícolas, la tierra y la mano de obra, los tamaños de las plantas, las tecnologías de procesamiento y las políticas gubernamentales en diferentes regiones. Todos estos factores modifican considerablemente los costos de producción del etanol y dependiendo además del país concreto. El mayor componente de los costes del etanol es la materia prima puesta a pie de planta, pero la energía necesaria para operar la instalación de conversión también es un factor importante. Por ello las plantas grandes pueden reducir los costes de operación en un 15-20% con respecto a los costes de una instalación pequeña. (Demirbas, 2011)

2.3.1.2 Biodiesel

El biodiesel es el segundo combustible líquido renovable más abundante, con una producción anual que supera los 4 millones de barriles diarios en 2011. El biodiesel se puede utilizar en los motores de inyección usuales en una amplia gama de mezclas con gasolina-diesel o como combustible puro. El biodiesel se produce a partir de plantas oleaginosas como colza, girasol, soja, pero también a partir de aceite de palma y los residuos de aceites comestibles, mediante la esterificación de ácidos grasos o transesterificación de aceites (triglicéridos) con alcoholes (normalmente metanol o etanol). Alemania lideró la producción de biodiesel en 2011 ocupando el 51% de la producción en Europa. EE.UU. con 0,63 millones de de barriles diarios en 2011 se convirtió en el máximo productor mundial. Otros países (Francia, Italia, Austria) están aumentando su producción de biodiesel. (Energy S. I., 2011)

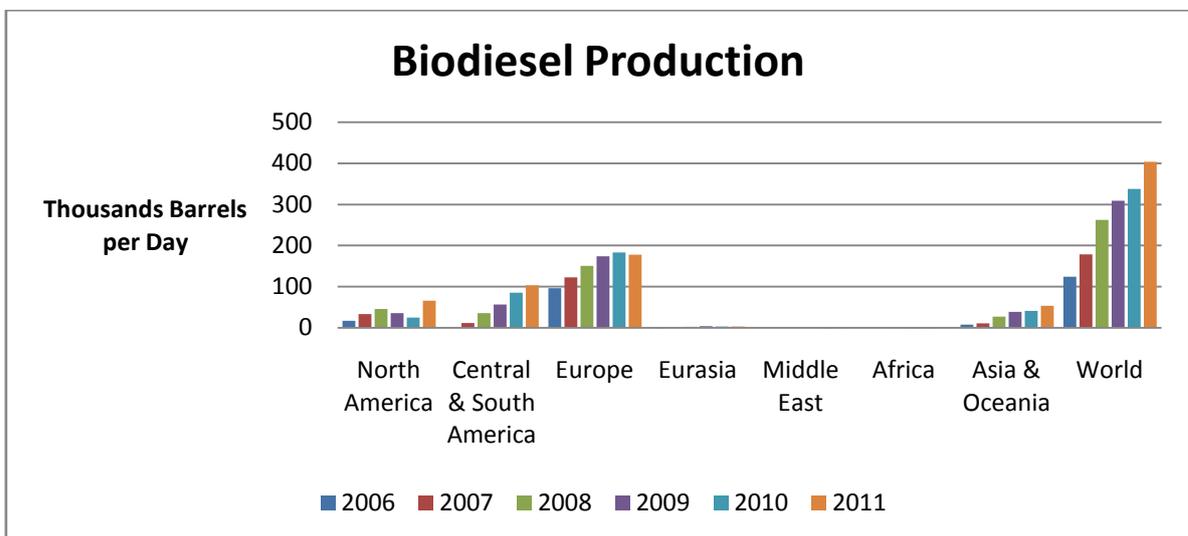


Figura 13: Producción de Biodiesel entre los años 2006 y 2011 (Energy S. I., 2011)

El coste del biodiesel varía dependiendo de la materia prima, área geográfica, los precios del metanol, así como la variabilidad estacional de la producción de cultivos. Además, no es inflamable ni explosivo, en contraste con el diesel de petróleo, que tiene un punto de inflamación menor. Esta propiedad hace que los vehículos que utilizan biodiesel como combustible sean mucho más seguros ante accidentes que los que funcionan con diesel o gasolina. El biodiesel es mejor que el diesel en términos de menor contenido de azufre, punto de inflamación, contenido aromático y mayor biodegradabilidad. Sin embargo, el biodiesel produce una energía y un par motor por unidad de masa ligeramente inferiores, lo que conduce a un mayor consumo de combustible. Además, se deben tomar precauciones en climas muy fríos, en los que el biodiesel puede gelificar antes que el diesel al enfriarse. (Alonso, Bond, & and Dumesic, 2010) (Demirbas, 2011)

2.3.1.3 Biogás

La digestión anaerobia de residuos orgánicos se utiliza para producir biogás (una mezcla de principalmente CH_4 y CO_2). La producción de biogás es común en la mayoría de países del mundo, en especial los países europeos donde se subvenciona su producción para generar electricidad, por el contrario, en la India y China se produce a pequeña escala. En Alemania y Dinamarca el biogás se utiliza como biocombustible para el transporte, después de transformarlo en biometano. La mayoría del biogás (60%) se utiliza en los sistemas comunitarios (“district heating”) de calefacción urbana. (Sims & Taylor, 2008)

2.3.2 Biocombustibles de segunda generación.

El surgimiento de la segunda generación de biocombustibles se valora visto una respuesta sostenible a la creciente controversia en torno a la primera generación. (Alison & Sujatha, 2013). Los biocombustibles de segunda generación son aquellos derivados de biomasa lignocelulósica (sin aplicaciones alimentarias). Generalmente la biomasa consiste en 38-50 % de celulosa, 23-32 % de hemicelulosa y 15-25% de lignina en peso como se puede observa en la figura 14.

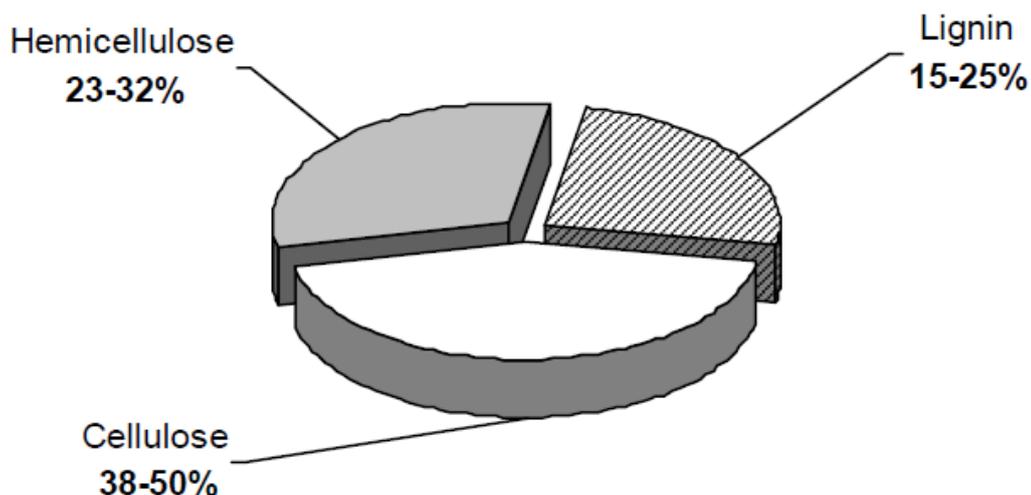


Figura 14: Composición de la biomasa (Energy Efficiency and Renewable Energy(EERE), 2007)

En la actualidad, uno de los principales retos en la utilización de la biomasa lignocelulósica es el pretratamiento y la hidrólisis para la producción de azúcares, de forma que sea viable económicamente la fabricación de productos químicos valiosos y renovables. La celulosa es en gran parte inaccesible a la hidrólisis de la biomasa no tratada. El pretratamiento a través de la molienda y los tratamientos físico/químicos sirve para permeabilizar los extractos de lignina y hemicelulosa, que no son extraíbles por agua caliente o agentes quelantes, pero que, a diferencia de la celulosa, se pueden extraer en agua alcalina (Hayes, 2009)

Un estudio reciente, demuestra que un catalizador de hierro zeolita (HY) es capaz de promover la hidrólisis del aceite de palma en un líquido iónico sin el requerimiento de un pretratamiento previo alcanzando rendimientos totales de 60,8%. (Raml & Amin, 2014). Aun así, la mayoría de los procesos y tecnologías para la generación de biocombustibles a partir de residuos de biomasa lignocelulósica se encuentran todavía en una etapa precomercial, pero podrían entrar en el mercado dentro de 10 a 15 años si se logran las inversiones correspondientes en infraestructuras (Cherubini, 2010)

Hoy en día, existen dos procesos comerciales o casi comerciales capaces de convertir biomasa lignocelulósica en productos químicos de alto valor añadido. Se detallan a continuación.

Biofine

El proceso Biofine es una tecnología termoquímica comercial que utiliza ácido sulfúrico diluido en una cadena de conversión de dos etapas. El proceso está diseñado para obtener altos rendimientos de producción de ácido levulínico (LA) y furfural (2-FA) a partir de la degradación de las hexosas y pentosas de la biomasa lignocelulósica. (Fitzpatrick, 1990,1997). En particular, aproximadamente el 50% de los azúcares con 6 carbonos en celulosa y hemicelulosa se convierten en LA, un 20% se convierte a ácido fórmico (FA) y el 30% forman alquitrán. Además, posibilita la conversión de 50% (en masa) de azúcares con 5 carbonos (pentosas) a furfural.

En el proceso Biofine, la materia prima se tritura inicialmente (tamaño de partícula 0,5 a 1 cm), para asegurar una hidrólisis eficiente y rendimientos óptimos, y las partículas de biomasa son transportadas por inyección de aire a alta presión a un tanque. Allí, se mezclan con una solución de ácido sulfúrico diluido reciclado (1,5-3%, dependiendo de la materia prima y su alcalinidad) y la mezcla se alimenta continuamente a un reactor tubular (PFR). Este reactor funciona a una temperatura de 210-220 °C, una presión de 25 bares y un tiempo de residencia de sólo 12 s con el fin de hidrolizar los polisacáridos de los hidrocarburos en sus monómeros solubles (hexosa y pentosa). Dado que se opera en continuo y se requiere un tiempo de residencia corto, el diámetro del reactor es pequeño. El flujo de salida del primer reactor se alimenta a un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) que funciona a temperatura y presión más bajas (190-200 °C y 14 bar), pero con un tiempo de residencia de 20 min. En esta etapa se evaporan el ácido fórmico y el furfural para condensarlos externamente y recogerlos como productos secundarios. La mezcla resultante, que contiene el LA, se trasvasa a un separador por gravedad donde los subproductos sólidos (huminas) se eliminan de ésta para producir calor y electricidad mediante su

combustión. Desde aquí, la mezcla va a una unidad de deshidratación, donde el agua y los volátiles se evaporan, concentrando el LA de un 75% hasta un 98%.

Las ventajas que ofrece este proceso sobre otras tecnologías son:

- I. Se requiere en la primera etapa un reactor de pequeño volumen, ofreciendo un alto rendimiento con tiempos de residencia cortos.
- II. Gran flexibilidad de materias primas.
- III. Es un proceso continuo que, junto con el requerimiento de cortos tiempos de residencia, posibilita producir gran cantidad de LA.
- IV. El proceso utiliza H_2SO_4 , un catalizador de bajo costo que se recicla dentro del proceso.
- V. Se requiere de poco aporte energético debido a que las temperaturas y presiones que se trabajan no son altas. (Kamm, Gerhardt, & Dautzenberg, 2013)

Este proceso se utiliza también para la producción de biocombustibles de primera generación. Así, últimas investigaciones sobre el proceso Biofine, en la región de Campania determinan que la planta *Brassica Carinata* tiene gran potencial para la producción de biodiesel mediante este proceso. Pero tras un análisis del ciclo de vida realizado con Siampro 7.3.0 (software comercial), se determina que el sistema depende todavía de grandes fracciones de energía no renovable. (Fiorentino, Ripa, Mellino, Fahd, & Ulgiati, 2014)

A continuación se presenta un esquema del proceso Biofine.

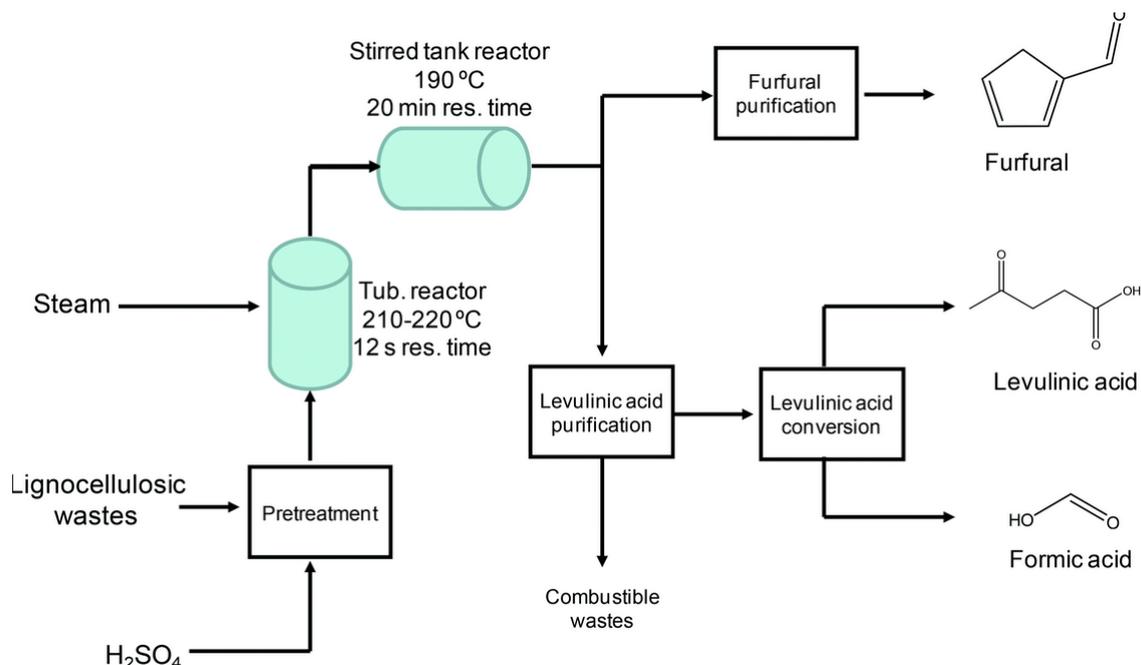


Figura 15: Esquema del proceso Biofine (de Souza, Mirandaa, & Luque, 2014)

Mascal (CMF)

Estudios recientes han permitido desarrollar un proceso eficiente para la producción de combustibles y productos químicos de valor añadido a partir de biomasa. Éste consiste una nueva vía para la hidrólisis de azúcares, almidones, celulosa e incluso biomasa cruda en condiciones suaves con rendimientos sobresalientes.

Mascal y sus colaboradores proponen la hidrólisis de la biomasa utilizando ácido clorhídrico concentrado (HCl) en un reactor bifásico para producir el 5-(clorometil) furfural (CMF), un nuevo producto químico plataforma. El montaje experimental consiste en un reactor continuo de tanque agitado abierto (CSTR) alimentado con una mezcla de agua, biomasa, HCl, un donante de iones cloruro y un disolvente orgánico inmiscible con el agua. Los primeros experimentos se llevaron a cabo usando cloruro de litio (LiCl) como donante de cloruro y 1,2-dicloro etileno como disolvente, para extraer continuamente los productos de reacción disueltos en este disolvente desde el fondo del reactor aprovechando que es más denso que el agua.

El proceso requiere unas 30 horas para lograr rendimientos del 85-91% (basado en el balance de carbono) y del 70% a CMF junto con pequeñas cantidades de otros productos químicos (LA, HMF, etc) (Mascal & B.Nikitin, Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel, 2008). Posteriormente se ha mejorado el proceso utilizando un reactor que opera bajo presión para, evita pérdidas de HCl, permitir operar a mayor temperatura (por encima de 100°C) y conseguir rendimientos del 80% de CMF en 3 horas de reacción. Además, esta nueva configuración no requiere la adición de ningún donante especial de cloruro y se han conseguido rendimientos altos para concentraciones de sacárido de hasta el 10% (w/v) (Mascal & Nikitin, Dramatic Advancements in the Saccharide to 5-(Chloromethyl)furfural., 2009). La capacidad de este proceso, utilizando las nuevas condiciones de operación para hidrolizar la quitina, segundo material más abundante en la naturaleza del cual están hechos los exoesqueletos de los crustáceos e insectos, también ha sido puesta a prueba. Los resultados son: un 45% de rendimiento a CMF y un 29% a LA, a pesar de su alta insolubilidad y resistencia a la hidrólisis, y resultan muy interesantes (Mascal & Nikitin, Dramatic Advancements in the Saccharide to 5-(Chloromethyl)furfural., 2009). Por otra parte, este proceso se ha aplicado a la producción de un biodiesel híbrido (lipídico/celulósico) utilizando semillas de aceite como materia prima. La reacción a 80°C provoca la disolución de la matriz celulósica que se convierte a CMF con altos rendimientos, mientras que los ácidos grasos quedan intactos. Un paso adicional de calentamiento de la mezcla de CMF y triglicéridos en etanol, forma levulinatos etílicos y ésteres de etilo, obteniendo un 24% más de biocombustible que con la común transesterificación de los triglicéridos catalizada por

bases (Mascal & Nikitin, Co-processing of Carbohydrates and Lipids in Oil Crops To Produce a Hybrid Biodiesel, 2010).

En cuanto a las aplicaciones del CMF, se ha demostrado recientemente la idoneidad de este compuesto para ser convertido en un herbicida biodegradable (δ -amino ácido levulínico, DALA) (Mascal, Dutta 2011) y en el fármaco antiulceroso Zantc (ranitidina) (Mascal, Dutta 2011) con un rendimiento global mayor del 50%. También estudiaron la conversión de CMF a otras moléculas “building blocks”, como el HMF o el LA, calentando el compuesto en agua a 100°C (durante 30 s) y 190°C (durante 20 s), respectivamente, se consiguen rendimientos de hasta el 86% de HMF y 91% de LA (en torno al 80% de rendimiento global) (Mascal & Nikitin, Co-processing of Carbohydrates and Lipids in Oil Crops To Produce a Hybrid Biodiesel, 2010).

Otros procesos en desarrollo

Además de estos dos principales procesos, se ha estudiado la producción de LA a partir de la glucosamina, unidad básica de la estructura de la quitina/quitosano, que se deriva de las corazas de ciertos crustáceos (camarones) e insectos. El proceso de hidrólisis de este sustrato (para concentraciones iniciales del orden de 120g/L), se realiza en dilución ácida con una concentración de 4% en peso de catalizador (ácido sulfúrico), a una temperatura de 188°C y un tiempo de reacción de 65 minutos. Mediante este proceso se consigue un rendimiento aproximado del 25,3% (21,3 g/L) de LA mientras que el rendimiento a 5-HMF es de 0%.

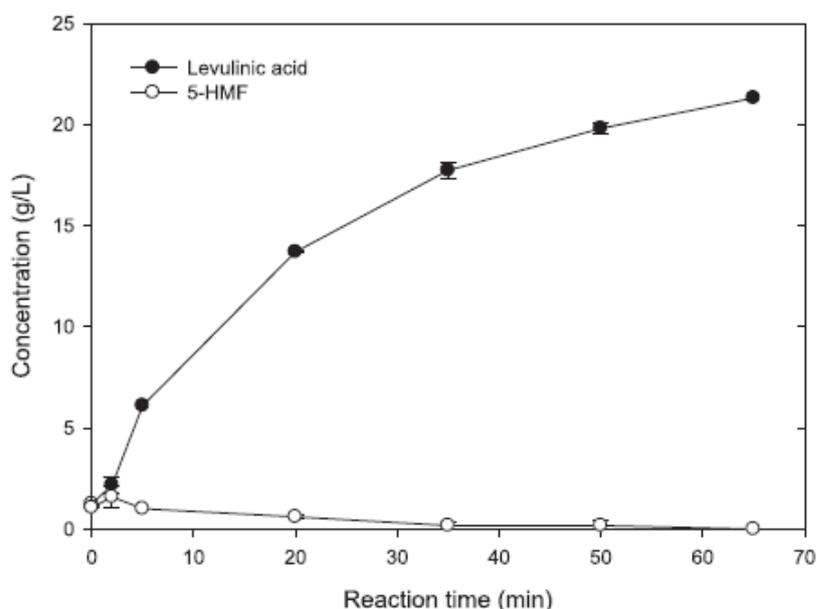


Figura 16: Relación de formación de LA frente al tiempo (Jeong, Production of levulinic acid from glucosamine by dilute-acid catalyzed hydrothermal process., 2014)

Otros estudios se basan en el mismo planteamiento de la utilización de la hidrólisis de la celulosa mediante catalizador con centros ácidos (hierro (Fe) sobre zeolita (HY)), pero se distinguen debido a la utilización de líquidos iónicos tales como el bromuro de 1-butil-3-metilimidazol (BMIMBr).

El estudio consistió en variar los diferentes parámetros de reacción, cargar de catalizador, y cantidad de agua destilada. Para el procedimiento de hidrólisis óptimo se disolvió 0,1g de celulosa en 10 mL de BMIMBr con agitación a una temperatura de 100°C hasta la obtención de una solución transparente, a continuación se añadió 0,1g de agua destilada y el catalizador. Posteriormente se introdujo la mezcla con el catalizador elevando la temperatura a 120°C durante 3 horas con una agitación continua a 200 rpm. La cantidad de LA producido es de 60,8% en masa.

Una vez finalizado el estudio se caracteriza el catalizador mediante la desorción de amoníaco a temperatura programada, comprobando que la acidez fuerte es mayor el catalizador con el Fe que en el soporte zeolítico, tal y como se observa en la siguiente figura.

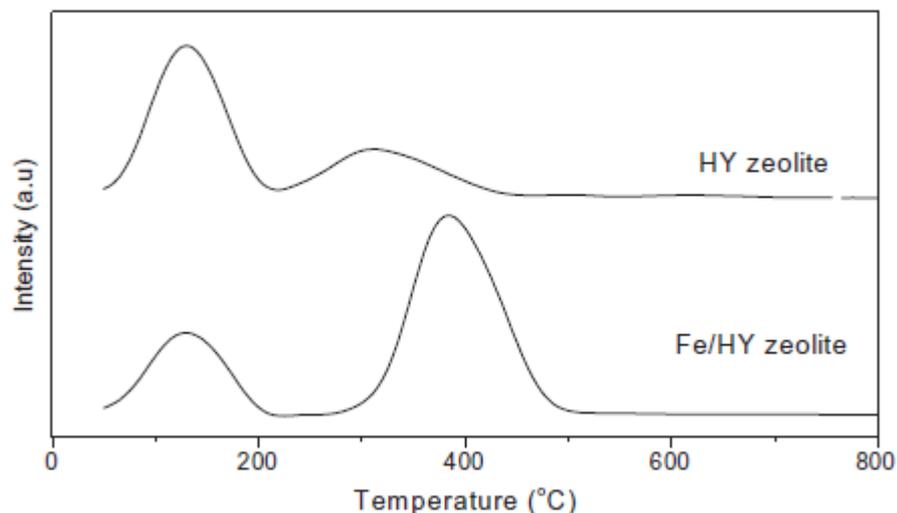


Figura 17: Desorción con amoníaco de los catalizadores (Ramli & Amin, 2014)

2.3.3 Conversión de LA a MTHF

Debido a la relativa facilidad y el bajo costo previsible en el futuro próximo para la producción de LA es una molécula excelente para poder producir una amplia variedad de compuestos (Hayes, 2009) (Serrano-Ruiz, Pineda, Balu, Luque, Campelo, & Romero, 2012) (Timokhin & Baransky, 1999), por lo que algunos investigadores han centrado su atención en la producción de aditivos de la gasolina a partir de este compuesto (Bozell & Petersen, 2010). Además, la utilización del LA como reactivo químico también viene respaldada por la

revisión del “Informe del desarrollo de la tecnología para la obtención de productos de base biológica a partir de hidratos de carbono de biorrefinería”, realizado por el Departamento de Energía (DOE) de los EE.UU. Este informe, examina los 14 compuestos de biorrefinería más prometedores, entre los que se incluye el LA, aplicando unos criterios que evalúan la diversidad de rutas de obtención de productos de valor añadido a partir de cada uno de estos reactivos (Bozell & Petersen, 2010). Un camino de reacción prometedor es el que conduce a la producción de 2-metil tetrahidrofurano (MTHF), ya que posee propiedades interesantes que se comentarán más adelante. En este camino, muy pocos de los estudios realizados hasta la fecha ha tenido en cuenta la opción de desarrollar catalizadores bifuncionales (centros ácidos y metálicos) para conseguir el producto a través de los intermedios AL, GVL y PDO sobre un único catalizador, analizando toda la fisicoquímica del proceso. Un esquema del mecanismo de reacción objeto de estudio, que consta de 2 etapas de hidrogenólisis, cada una con una hidrogenación y una deshidratación, se puede ver en la siguiente figura:

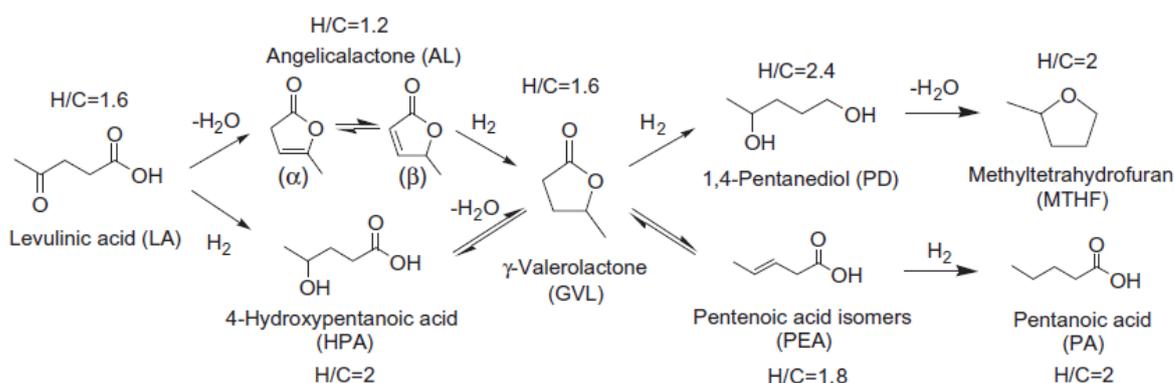


Figura 3: Esquema de las reacciones de hidrogenólisis de LA. (Luo, Deka, Beale, Van Eck, & Bruijninx, 2013)

A continuación se hace un repaso de los métodos, catalizadores y condiciones de operación que se han encontrado en la literatura científica para este proceso. Se consideran dos enfoques diferentes: *i)* la conversión directa de LA a MTHF y *ii)* la conversión de LA a GVL y la reacción posterior para conseguir MTHF.

2.3.3.1 Producción directa de MTHF a partir de LA

Los que primero informaron de la producción de MTHF fueron Christian y col. (Christian & Brown, 1947) como un subproducto de la hidrogenación de LA con CuCr_2O_3 como catalizador. Más recientemente, Elliot y Frye patentaron un procedimiento para la producción directa de MTHF a partir de LA mediante un catalizador de Pd (5%) - Re (5%)/C a una temperatura de entre 221 y 242°C bajo 100 atm de H_2 . El sistema permite la conversión total de LA, alimentando una disolución al 60% en 1,4-dioxano o directamente 100% de LA,

consiguiendo hasta un 90% de selectividad (Elliot, 1999). Otro ejemplo de la conversión directa es el proporcionado por Upare y col, demostrando la capacidad de los catalizadores Cu/SiO₂ para activar la reacción (Upare L. H., 2011). Estos autores llevaron a cabo los ensayos en fase gaseosa a 265°C y 25 bar de presión con una alimentación compuesta por un 10% en peso de LA y 1,4 - dioxano y una relación molar de H₂ a LA de 80. En dichos ensayos observaron que la selectividad a MTHF aumenta con el aumento de la carga de metal (rendimiento del 0,1% para un 5% en peso de Cu frente a un rendimiento del 64% para un 80% en peso de Cu) en el catalizador, algo también contrastado en (Zhou, Xia, Lin, & Tong, 2011). Este proceso logró una mejora sustancial al añadirle al catalizador un 8% en peso de níquel. Este catalizador de Cu (72%) – Ni (8%)/SiO₂ proporcionó un 89% de rendimiento en MTHF tras más de 300 h de reacción. El inconveniente de todos estos trabajos es la utilización de un disolvente caro, no verde y no renovable (1,4 dioxano).

2.3.3.2 Producción de GVL a partir de LA

Este proceso es el más estudiado en la bibliografía, puesto que la mayoría de los autores se centran en la producción de GVL como la meta del proceso. Uncatalizador comercial Ru (5%) /C es el más utilizado para esta reacción, ya que se ha demostrado que el Ru es un metal particularmente activo y selectivo para el proceso de hidrogenación (Kluson, 1995). En una serie de publicaciones Manzer estudió la actividad catalítica de una serie de metales nobles (Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Re y Ni) soportados sobre materiales inertes (de carbono) con una alimentación del 50% en peso de LA en 1,4 - dioxano (Manzer, 2002)(Manzer, 2003)(Manzer, Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer., 2004). Con el catalizador de Ru se obtuvieron los rendimientos más altos (97%) en condiciones de operación que van desde 150 hasta 215°C, 55 bar de H₂ y de 2 a 4 h de tiempo de reacción. También se investigaron varios disolventes con el mismo catalizador (Ru/C). Gong y col. obtuvieron un 92% de rendimiento con el catalizador Ru (5%)/C empleando metanol como disolvente en una solución con un 5% en peso de LA, a 130° C y bajo 12 bar de H₂. Por el contrario, no se observó ninguna reacción apreciable en n-butanol, benzaldehído, 1,4-dioxano o dimetilsulfóxido (DMSO) (Gong & Lin, 2011). Al-Shaal y col. estudiaron el efecto de diferentes alcoholes como disolventes en la reducción de LA a GVL. Las pruebas de 160 min de tiempo de reacción se llevaron a cabo con el catalizador de Ru (5%)/C a 130°C y bajo 12 bar de H₂, con una alimentación de 500 mg de LA en 10 mL de disolvente. Esta investigación demostró que el mejor disolvente para esta reacción era el 1,4-dioxano (rendimiento 95,9%), seguido del agua (86,2%), metanol (84,4%), etanol (61%) y butanol (31%) (Al-Shaal & Wright, 2012). Excluyendo al 1,4-dioxano, estos resultados se pueden explicar por la solubilidad decreciente de H₂ en los disolventes (constantes de Henry de 7500, 596, 452 y 358 MPa, respectivamente). Además, estos autores compararon el

rendimiento cuando se utiliza el Ru-(5%)/C con otros catalizadores que utilizan distintos soportes como: Ru-(5%)/SiO₂, Ru-(5%)/Al₂O₃ y Ru-(5%)/TiO₂. El primero ha demostrado ser superior (rendimiento a GVL del 89,1% frente a 74,9%, 76,2% y 71,2%, respectivamente) partiendo una solución de LA (5% en peso) en agua-etanol (10% v de agua) como disolvente a 130°C (Al-Shaali & Wright, 2012). Por otra parte, Galletti y col. Propusieron la adición de co-catalizadores sólidos ácidos para mejorar la actividad del catalizador Ru (5%)/C y, por lo tanto, la velocidad de reacción hacia GVL. Ensayaron con varios sólidos ácidos (Al₂O₃, NbOPO₄, Nb₂O₅ • nH₂O, Amberlyst A15 seco y Amberlyst A70 húmedo) para una disolución acuosa de un 4,6% en peso de LA en condiciones suaves (70°C y 30 bar de H₂), dando un 90% de GVL en 30 minutos (frente a un 15% con sólo Ru/C) y 99,9% en 3 h (frente a 46,8%) (Galletti, Antonetti, & De Luise, 2012).

Estos resultados contrastan con los de (Alonso & Wettstein, Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass., 2013) (Serrano-Ruiz, Pineda, Balu, Luque, Campelo, & Romero, 2012) (Serrano-Ruiz & West, Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals., 2010), quienes afirmaron que se espera que los rendimientos sean más bajos cuando se emplea catalizadores con soportes ácidos debido a la formación de coque y al área superficial menor (la del Ru/C es diez veces mayor que la del Ru/Al₂O₃).

Otros catalizadores de metales nobles también han sido objeto de investigación para esta reacción. Es el caso del Pt, que se supone uno de los mejores metales de hidrogenación sobre soportes inorgánicos, aunque requiere temperaturas más altas que el Ru. En artículos más recientes para el caso del Ru, (Yang, Gao, X, & Li, 2014) estudiaron la producción de GVL con catalizadores Ni-Ru sobre carbono obteniéndose unos rendimientos del 97% utilizando temperaturas superiores a 200°C y 8 bares de presión de H₂. Además, en el caso del Ni con una mezcla con Cu sobre alúmina también se ha conseguido la producción de GVL, logrando un 96% de rendimiento con parámetros de reacción de 250°C y 6,5 MPa de presión de hidrógeno. (Obregón, Corro, Izquierdo, Requies, & L. Arias, 2014). Otros investigadores realizaron ensayos utilizando catalizadores con diversos metales nobles (1% Re, Au, Pd, Ru, Pt y algunos 50:50 aleaciones dos de ellos) y soportes diferentes (TiO₂, ZrO₂, C, SiO₂) a 200° C y 40 bar de H₂, llegando a la conclusión de que el Pt-(1%)-TiO₂ y Pt (1%)/ZrO₂ son los catalizadores más activos reduciendo una solución de LA al 89% en peso en GVL. Se alcanzaron rendimientos de hasta un 99,5% con poca desactivación durante más de 100 h de funcionamiento permanente (Lange, Price, Ayoub, Louis, Petru, & Clarke, 2010). Un informe anterior mostró que un catalizador de Pt-(0,4%)/SiO₂ alcanzó altos rendimientos (99%) en las mismas condiciones de operación, pero en este caso la

alimentación fue de un 13 % en peso de LA en GVL y la WHSV de 0,25 h⁻¹ en lugar de 9 h⁻¹ (Ayoub, 2008).

La información sobre el uso de metales no nobles como catalizadores para la producción de GVL es escasa en comparación con el uso de metales nobles. Yan y col. consiguieron la reducción de una mezcla acuosa con un 16% en peso de LA a GVL con un rendimiento de hasta el 91%, a 200°C y por debajo de 70 bar de H₂, con un catalizador de CuO-CuCr₂O₄ (Yan, Liao, & Wu, 2013). Otros catalizadores proporcionaron rendimientos inferiores: CuO-CuAl₂O₄ (86%) y CuO-CuOFe₂O₄ (81%) (relación molar Cu/metal = 2 en cada caso) después de 10 h de reacción. Es de resaltar que la mayor electronegatividad del Fe aumenta la atracción de electrones y promueve las posteriores hidrogenólisis de GVL a MTHF (Yan K. L., 2013). Aparte de esto, un documento elaborado por Hengne y Rode recoge la reducción de una solución acuosa con un 5% en peso de LA a 200°C bajo 34 bar de H₂ en 5 h (Hengne, 2012). En contraste con los resultados de Yan y col., informan de un 100% de rendimiento de GVL utilizando catalizadores con los Cu/Al₂O₃ y Cu/ZrO₂, mientras catalizadores de Cu/Cr₂O₃ sólo alcanzaron un 9% de rendimiento.

Otros autores describen métodos menos frecuentes, como la realización de la reacción en fase gas con H₂ molecular o con FA. En 1957 un proceso fue patentado por Dunlop en el que una alimentación que contiene desde 0,09 hasta 0,24 g de LA por litro de H₂ (a 180°C y presión atmosférica) se puede convertir en GVL con un rendimiento del 95 al 100% usando Cu (50%)/Cr₂O₃ como catalizador operando a 175 a 225°C y de 1 a 5 psig para superar la caída de presión en el reactor (Dunlop, 1957). Recientemente, dos trabajos de Upare y col. describieron la producción GVL en fase gaseosa. Utilizaron un reactor de lecho fijo (FBR) con un catalizador de Cu (5%)/SiO₂ que demostró ser activo para la reducción de LA a 265°C y una presión de 10 bar de H₂ (relación molar H₂/LA = 80) (Upare, Lee, Hwang, Hwang, Halligudi, & Hwang, 2011). Operando a una WHSV de 0.513 h⁻¹, el sistema logra un 99% de rendimiento de GVL en 100 h. Además, recientemente ha sido patentado el uso de ácido fórmico (FA) como donante de hidrógeno en la fase gaseosa. Un reactor de flujo continuo, cargado con un catalizador de Ni disponible comercialmente, consigue un 30% de rendimiento a GVL y 7% a AL desde una alimentación compuesta de cantidades equimolares de LA y FA a 275°C y presión ambiente (Haan & Lange, 2007). Últimamente se está probando la fabricación de GVL en fase gaseosa con Zr/Zeolita consiguiéndose rendimientos del 78%, para ello se utiliza Isopropanol como disolvente, operando a 250°C de temperatura durante 48 horas (Wang, Jaenickes, & Chuah, 2014)

2.3.3.3 Producción de MTHF a partir de GVL

La etapa de hidrogenación GVL se considera la más exigente en la producción de MTHF partiendo de LA debido a la excelente estabilidad química del intermedio. Esta dificultad puede ser una de las razones por las que muy pocos autores han informado de esta reacción particular. Lange publicó el uso exitoso de un catalizador de Pt (0,7%)/ZSM-5 (25%) - SiO₂ (75%) para convertir GVL puro en MTHF a 250°C y 45 bar de H₂. El catalizador mostró una buena selectividad, desde 60 a 85%, mientras que la conversión GVL se mantuvo en un 25 (Lange J. , 2009). Otra posibilidad es convertir a PDO el GVL, ya que desde ese intermedio se pasa con mayor facilidad a MTHF mediante una deshidratación. El catalizador CuCr₂O₃ ha demostrado ser selectivo para la reacción de GVL a PDO con rendimientos de hasta el 83% a 270-290°C y 200 atm de H₂ (Christian & Brown, 1947). Otro catalizador estudiado para esta reacción es Cu (30%)/ZrO₂. La reacción se sitúa entre los 200 y 240°C bajo 60 bar de H₂ para reducir una solución de un 6% en peso de GVL en etanol. Este catalizador es especialmente interesante debido tanto a su mínimo coste y a que, dependiendo de la temperatura de reducción, se puede adaptar hacia la conversión de PDO (rendimiento de hasta un 96% prerreduciendo el catalizador a 700°C y la realizando a 200°C) o MTHF (rendimiento de hasta un 91% prerreduciendo el catalizador a 400°C y realizando la reacción a 240°C) (Du, Bi, Liu, Cao, & He, 2012). Ligado a la producción de PDO a partir de GVL, existe una última reacción en la que mediante el calentamiento de PDO en presencia de ácidos se consigue deshidratar éste para producir MTHF. Empleando ácidos minerales junto con resinas de intercambio iónico (como Nafion-H perfluorinado) se alcanza hasta un 90% de rendimiento en MTHF a 135°C, sin necesidad de llegar a temperaturas relativamente altas (T > 250°C) (Serrano-Ruiz, Pineda, Balu, Luque, Campelo, & Romero, 2012).

2.4 Características del MTHF y aplicaciones.

El MTHF es un líquido incoloro/amarillento, con olor etéreo o a cloroformo y fácilmente soluble en agua fría, agua caliente y acetona. El producto es estable, aunque sensible al aire y a la luz, y hay que conservarlo alejado del calor (Penn A Kem, 2011). Figura en la Lista de Sustancias Peligrosas (Hazardous Substance List) ya que ha sido citado por el DOT y la NFPA, y se encuentra en la Lista de Sustancias Extremadamente Peligrosas (Special Health Hazard Substance List) por su inflamabilidad (Services, 2006). De acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [CLP/GHS] está clasificado como líquido inflamable de categoría 2 (Flam. Liq. 2, H225) y según la Directiva 67/548/CEE [DSD] es fácilmente inflamable (R11) y puede formar peróxidos explosivos (R19). Debido a su inflamabilidad (del

líquido y de los vapores), hay que evitar todas las fuentes posibles de ignición (chispa o llama) y debe almacenarse en un lugar fresco. En caso de incendio lo más correcto es utilizar polvos químicos secos, CO₂, agua pulverizada (niebla de agua) o espuma para extinguirlo, en ningún caso se debe utilizar un chorro de agua. En la combustión se pueden producir productos peligrosos tales como el CO₂ y el CO (Penn A Kem, 2011). Además, no es compatible con agentes oxidantes (percloratos, peróxidos, permanganatos, cloratos, nitratos, cloro, bromo y flúor), ácidos fuertes (clorhídrico, sulfúrico y nítrico) y bases fuertes (hidróxido de sodio y de potasio) (Services, 2006)

Aparte de esto, no es recomendable el contacto con los ojos, con la piel y su ingestión, mientras que su inhalación en altas concentraciones puede provocar náuseas, vómitos, dolor de cabeza, mareo, vértigo, narcosis o sedación (Penn A Kem, 2011). Un estudio ADME (Absorción, Distribución, Metabolismo y Excreción) ha evaluado la administración tanto oral como intravenosa de MTHF sin signos evidentes de toxicidad en ninguno de sus estudios. En cuanto a los estudios de mutagenicidad y de daño a cromosomas no muestran, respectivamente, ninguna evidencia de actividad mutagénica y genotóxica en los ensayos realizados. Los estudios de toxicidad mediante dosis orales repetidas cada tres meses proporcionan valores PDE (Permissible Daily Exposure) de 6,2 mg MTHF/día para humanos de unos 60kg. Además, en futuros estudios no se espera que un límite general de 20 mg/kg y día y una concentración máxima del 2 % de MTHF puedan contribuir a una toxicidad potencial exhibida por un ingrediente farmacéutico que contenga este disolvente (Antonucci, Coleman, Ferry, Johson, Mathe, & Scott, 2011).

El MTHF es un componente de los combustibles denominados “de la serie P” y, además, puede ser mezclado hasta en un 70% en volumen con gasolina convencional en la propia refinería, ya que es hidrófobo. Al adicionarlo, aumenta el nivel de oxigenación de la gasolina sin afectar negativamente al rendimiento del motor (como si lo hace la adición de etanol) y sin que sea necesario modificar los actuales motores de combustión interna (como haría falta para los combustibles de la serie P u otros con altos contenidos en etanol). Comparándolo con la gasolina, el MTHF tiene una menor densidad energética pero, debido a su mayor densidad, proporciona un rendimiento kilométrico similar al de la gasolina (Alonso & Bond, Catalytic conversion of biomass to biofuels., 2010). También cuenta con un alto índice de octano (87) y una presión de vapor más baja que la gasolina, lo que reduce la evaporación de combustible. Aparte de esto, la Agencia de Protección Ambiental (EPA de los EE.UU.) realizó pruebas de gases de escape que mostraron una reducción significativa en el Potencial Formador de Ozono (OFP) debido a la menor emisión de hidrocarburos distintos del metano, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono en comparación con la de los combustibles convencionales utilizados en la actualidad (Paul, 2001) (Energy U. D.,

1999). De esta manera, puede afirmarse que el MTHF contribuye en menor medida a la contaminación del aire (EPA). Además, puede ser utilizado como disolvente alternativo en la industria farmacéutica (Du, Bi, Liu, Cao, & He, 2012), y como alternativa a los cada vez más regulados disolventes clorados (Antonucci, Coleman, Ferry, Johson, Mathe, & Scott, 2011). Ofrece unas propiedades físicas (azeótropo con el agua y menor volatilidad) y químicas (mayor estabilidad ácido/base, un mayor punto de inflamación) superiores a las del THF, por lo que es generalmente considerado como una alternativa más ecológica, y su uso es defendido por la ACS Green Chemistry Pharmaceutical Roundtable (Antonucci, Coleman, Ferry, Johson, Mathe, & Scott, 2011).

3 Alcance

En este proyecto, se tratará de desarrollar un sistema de reacción para conseguir de manera rentable la máxima conversión del LA a MTHF. Para el estudio y desarrollo del catalizador, se abordarán las tareas siguientes.

- Recopilación de información y estudio de las reacciones, catalizadores, equipos, disolventes, etc. involucrados en el proceso.
- Preparación de catalizadores en base a la información recopilada, así como la caracterización textural y química de los catalizadores.
- Realización de los ensayos de actividad en un reactor discontinuo variando los diferentes parámetros de reacción.
- Obtención de datos analíticos de muestras derivadas de los ensayos de actividad catalítica mediante equipos específicos para estudiar la conversión del LA y la selectividad y rendimiento a MTHF para cada uno de los catalizadores ensayados y para las condiciones de operación de cada ensayo.
- Selección del catalizador más prometedor para la reacción a estudio, analizando los datos de caracterización y actividad previos.

4 Descripción de la metodología

Antes de describir las diferentes metodologías que se aplicarán durante la realización de este proyecto conviene recordar los objetivos del mismo. El objetivo principal de este proyecto es desarrollar un nuevo proceso eficiente para la fabricación de MTHF a partir de LA derivado de biomasa lignocelulósica. Para ello resulta imprescindible desarrollar sistemas catalíticos mejorados a partir del estudio del efecto combinado del soporte y de un metal activos en reacciones de hidrogenólisis, que permitan esta conversión del LA en MTHF. La alternativa escogida, por reducir los costes de producción del MTHF, es llevar a cabo la reacción en una sola etapa. De esta manera, se reducen los gastos en equipamiento, operación y mantenimiento y, además, se impulsa la elección de alternativas más innovadoras en el campo de los catalizadores (materiales y métodos de preparación), ya que con el proceso en una etapa se pierde flexibilidad.

4.1 Preparación de catalizadores

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio. El catalizador generalmente modifica una velocidad de reacción promoviendo una ruta molecular distinta (“mecanismo”) para la reacción. Como el catalizador hace posible obtener un producto final por una ruta distinta, con barrera energética más baja, puede afectar tanto al rendimiento como a la selectividad. El catalizador puede acelerar o hacer más lenta la formación de una especie específica de producto, pero no afecta nunca al equilibrio termodinámico.

Un proceso catalítico heterogéneo incluye más de una fase; generalmente el catalizador es un sólido, en tanto que reactivos y productos son líquidos o gaseosos. La reacción catalítica heterogénea ocurre en o muy cerca de la interfase entre el fluido y el sólido. Debido a esto, es esencial que el área interfacial sea grande para lograr una velocidad de reacción significativa. En muchos catalizadores el área está dada por una estructura interna porosa, es decir, el sólido contiene muchos poros finos, cuya superficie constituye el área necesaria para una velocidad de reacción alta.

El catalizador que tiene un área considerable debido a sus poros se conoce como, catalizador poroso. En ocasiones los poros son tan pequeños que sólo admiten moléculas pequeñas, pero impiden la entrada de las de gran tamaño, a estos materiales se les conoce como tamices moleculares.

No todos los catalizadores requieren de una superficie extensa suministrada por una estructura porosa. Algunos son suficientemente activos, de modo que el esfuerzo necesario

para sintetizar un catalizador poroso sería un desperdicio. En algunos casos el catalizador consta de diminutas partículas sobre un material activo dispersado sobre una sustancia menos activa llamada *soporte*. Con frecuencia, el material activo es un metal puro o aleación metálica. Tales catalizadores se denominan, catalizadores soportados. (Fogler, 2008)

Los materiales que comúnmente se utilizan como soporte son óxidos refractarios; éstos son óxidos de metal que tienen puntos de fusión altos, por tanto, son muy estables en la mayoría de condiciones de funcionamiento.

Los soportes más utilizados son: la Alúmina (Al_2O_3), la Sílice (SiO_2), la Titania (TiO_2) y la Zirconia (ZrO_2).

- Alúmina: La alúmina es uno de los soportes más comúnmente utilizado en la preparación de catalizadores para un proceso heterogéneo. Esto es debido su fácil preparación y su coste económico. Además es un material relativamente inerte y no reacciona de forma habitual con el catalizador.
- Sílice: La sílice tiene muchas aplicaciones, pero normalmente se utiliza con catalizadores que tienen gran área superficial.
- Titania: La titania se utiliza como soporte en ciertas reacciones, tales como en la reducción catalítica selectiva de NO_x . Sin embargo, debido a su propiedad como semiconductor, también puede ser utilizado en procesos fotocatalíticos.
- Zirconia: La zirconia ha creado gran expectación como uso de soporte en un catalizador debido a que es más inerte que los soportes tradicionales como la Sílice o la Alúmina. Además se ha demostrado que la zirconia tiene interacciones específicas con la fase activa, dando lugar a diferencias en las actividades y selectividades de los catalizadores resultantes. (Ross J. R., 2011)

La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos, si no que experimentan, desactivación, es decir, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo. La desactivación del catalizador se debe a (1) el fenómeno de sinterización, el cual puede ser, por ejemplo, un cambio estructural gradual; (2), envenenamiento, que consiste en la adsorción irreversible de compuestos en los sitios activos, o (3), contaminación o coquización, que es la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre la superficie.

La situación de la superficie es importante para que ocurra una reacción catalítica debido a que por lo menos uno y con frecuencia todos los reactivos deben interaccionar con ésta. Dicha interacción se conoce como adsorción y se lleva a cabo por dos procesos: (1), La adsorción física, atracción débil entre las moléculas del fluido y la superficie. Estas fuerzas

de Van der Waals consisten en interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido y entre átomos y moléculas neutros, o todos los anteriores. (2) La, quimisorción, en este caso los átomos o moléculas adsorbidos son retenidos en la superficie mediante fuerzas de valencia del mismo tipo de las que existen entre átomos enlazados que forman moléculas.

En una contribución notable a la teoría de la catálisis, Taylor sugirió que la reacción no es catalizada en toda la superficie sólida, si no en ciertos sitios o centros activos. Los sitios activos, llegan a considerarse como sitios donde los intermediarios de alta reactividad (es decir, especies quimisorbidas) se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar. Tal estabilización de un intermediario reactivo es clave en el diseño de cualquier catalizador.

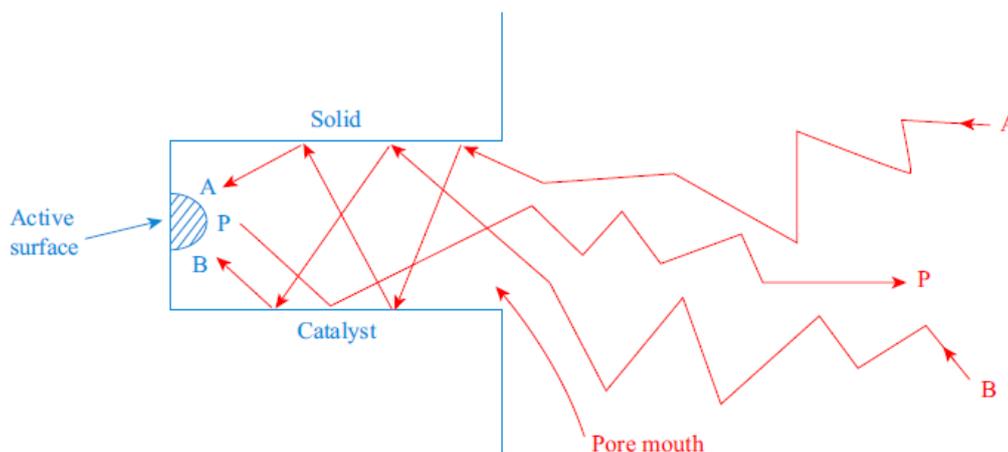


Figura 18: Descripción gráfica de la superficie del catalizador (Ross J. R., 2011)

En el caso concreto de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, la fuerza del enlace entre el hidrógeno y las superficies metálicas se incrementa al aumentar el número de orbitales d vacíos. La actividad catalítica máxima no se alcanza cuando el enlace es demasiado fuerte y los productos no se desorben fácilmente de la superficie. En consecuencia, este máximo de actividad catalítica ocurre cuando hay aproximadamente un orbital vacío por átomo. Los metales más activos para reacciones que incluyen hidrógeno son, por lo general, Co, Ni, Rh, Ru, Os, Pd, Ir y Pt.

Existen dos métodos de preparación de catalizadores que se exponen a continuación.

4.1.1.1 Método de impregnación

El método de impregnación consiste en poner en contacto un soporte seco. Por efecto de las fuerzas capilares la disolución impregnante entra en los poros del soporte y se distribuye

en su interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede retrasarse por la presencia de aire en los mismos.

Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa debe encontrarse altamente dispersa sobre la superficie del soporte. Este procedimiento permite modificar la superficie de un catalizador con diferentes promotores de manera de variar sus propiedades catalíticas finales. El volumen de la solución a ser empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida del agente promotor.

Los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.
- Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite ó sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- Presencia de especies venenosas para el catalizador: otro factor a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante es evitar el empleo de aquellos compuestos que contengan venenos potenciales para el catalizador y que los aniones que acompañan al catión a depositar sean fácilmente eliminables por lavado ó calcinación. (Fagan, Wijesundera, Watkins, & Chromatogr, 2004)

4.1.1.2 Método coprecipitación

El método de coprecipitación es uno de los métodos más frecuentemente empleados en la preparación de catalizadores másicos del tipo de los óxidos mixtos. Este método consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos a partir de una disolución acuosa. La disolución contiene las sales (nitratos) de los respectivos cationes metálicos y se precipita con una disolución acuosa del reactivo precipitante a un determinado pH, a los fines de lograr un precipitado conteniendo a todos los cationes en la misma estructura.

Las variables más importantes que afectan a la homogeneidad y cristalinidad del precipitado son: pH, temperatura, agitación, orden de agregado de reactivos y sobresaturación relativa.

La sobresaturación interviene en las dos etapas cruciales de la formación del precipitado: en la nucleación, la cual es homogénea a altos valores de supersaturación; y en el crecimiento

del tamaño de partícula, que se produce con aglomeración y/o coalescencia de partículas pequeñas. En efecto, una baja sobresaturación relativa implica la formación de partículas cristalinas grandes (precursores cristalinos), y altos valores de supersaturación implican la formación de partículas pequeñas y desordenadas (precursores amorfos).

La elección del pH óptimo de precipitación también juega un rol importante ya que cada catión metálico, requiere un valor diferente de pH para que la precipitación sea cuantitativa, razón por la cual se hace necesario adoptar un valor de pH óptimo que permita lograr un precipitado lo más homogéneo posible.

En la coprecipitación otra variable sumamente importante a considerar es el orden de agregado de los reactivos, ya que el mismo determina la homogeneidad o heterogeneidad del precipitado. (Freedman, Kwolek, & Pride, 1986)

4.1.2 Sistema de calcinación, tamizado y reducción utilizado

Una vez que el material, preparado mediante alguno de los métodos previamente descritos, está seco se somete a calcinación. De esta manera se eliminan los residuos de sales no deseadas (tales como nitratos) y se ancla el metal al soporte con el fin de que no sea arrastrado por las fases fluidas con las que vaya a interactuar. Antes de calcinar se tamiza el sólido hasta un tamaño inferior. Este procedimiento consigue que las partículas de catalizador tengan unas condiciones de calcinación lo más homogéneas posibles. El proceso de calcinación se lleva a cabo en un horno tubular con un programa de temperatura. Se mantiene a esa temperatura 1 h, tras la que se enfría a velocidad libre. Los catalizadores se introducen en la zona central del horno sobre unos recipientes (crisoles de alúmina). Para mejorar la eliminación de productos no deseados de los catalizadores, el horno está provisto de un flujo de aire forzado de 4,4 L/min.

El proceso de catálisis es un fenómeno de superficie de manera que el tamaño de las partículas de catalizador es una cuestión fundamental. Con el fin de minimizar los problemas de transferencia de masa externos y proporcionar una gran área superficial, las partículas deben ser lo más pequeñas posibles. Sin embargo, si las partículas son demasiado pequeñas, éstas podrían ser extraídas del recipiente de reacción con la toma de muestras periódica o arrastradas por el fluido circulante si el reactor es continuo y, por lo tanto, cambiar la relación de alimentación a catalizador en el sistema de reacción. Por ello, las partículas se tamizan para utilizar un tamaño de partícula. La fracción más fina (<0,42 mm) se "pelletiza" o empastilla mediante el prensado del polvo para volverla a moler y tamizar.

La función hidrogenante del catalizador requiere que la fase metálica esté en su estado reducido de manera que las moléculas de hidrógeno se puedan adsorber, disociar y, por lo

tanto, permitan los procesos de hidrogenación. Debido a que el proceso de calcinación se realiza en atmósfera de aire, se supone que el metal del catalizador pasa a estar en un estado oxidado. Esto hace necesaria una etapa de reducción. Los metales semi-nobles (Cu y Ni) requieren una temperatura de reducción más alta que los metales nobles, como se explica en el procedimiento descrito por Gandarias y col. (Gandarias, 2012). Los catalizadores se reducen en crisoles de alúmina introducidos en un horno tubular vertical aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min y un flujo de H₂. Al llegar a 650°C se mantiene durante 1 h y después se enfría hasta temperatura ambiente pasando N₂ por el interior del horno. Tras reducir los catalizadores, para prevenir su oxidación, se transfieren a pequeños botes cerrados sumergidos en iso-octano hasta su uso.

4.2 Ensayos de actividad en el reactor y análisis de muestra

4.2.1 Alimentación y condiciones de operación en el reactor

Una vez reducido el catalizador (~0,15g), se introduce en el reactor con LA(~1,55g), siendo la relación entre reactivo y catalizador aproximadamente 10:1. Además se introduce (~ 32g) de Isopropanol, siendo él LA el 5% en masa de la mezcla y el disolvente el 95%. Las condiciones de operación estándar son 250°C, 65 bar de H₂ y 600 rpm de agitación. La reacción consume hidrógeno por lo que es preciso introducir gas H₂ desde una botella de alta presión para mantenerla aproximadamente constante.

4.2.2 Muestreo y análisis

Tras la finalización del ensayo con duración de 5 horas, se recoge los gases mediante la válvula superior del reactor en una bolsa de tres litros de capacidad. A continuación se abre el reactor y se vierte el líquido a un vaso de precipitados previamente tarado, se pesa el vaso y se introduce a un vial parte del líquido mediante una jeringuilla con un filtro acoplado (evita el paso de pequeñas partículas).

Ambos fluidos se proceden a análisis cromatográficos, consistente en unos CG de columna apolar y con 2 detectores, un TCD y un FID. La bolsa con contenido de gases se analiza en cromatógrafo 7890 A y la fase líquida 6890 N.

4.3 Tipos de Caracterización del Catalizador

Para finalizar se caracterizan los catalizadores, para lo cual se puede emplear las siguientes técnicas.

4.3.1 Método BET

El método BET es uno de los métodos más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte (usualmente N₂) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K para el N₂). Este método de estimación se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se hace uso de la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_M} + \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde:

V: volumen de gas adsorbido a una presión parcial P de adsorbato

V_M: volumen de gas requerido para formar una monocapa.

P: presión de equilibrio.

P₀: presión de saturación del N₂ a 77 K.

C: constante.

La constante C está relacionada con la energía de adsorción neta según la ecuación:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right)$$

donde:

E₁: calor de adsorción de la primera capa de moléculas adsorbidas.

E_L: calor de adsorción de la segunda capa de moléculas y de las capas superiores, que es igual al calor de licuefacción.

R: constante de los gases.

T: temperatura absoluta.

Al estar la constante C relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida, su valor es un índice de la magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbato. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_M) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0,05 y 0,3. Representando $P/[V \cdot (P_0 - P)]$ frente a P/P_0 y teniendo en cuenta la ecuación anterior, se obtiene una recta cuya pendiente es $[(C-1)/V_M \cdot C]$ y la ordenada al origen es $[1/(V_M \cdot C)]$. Si se define a la pendiente como α y a la ordenada de origen como β , se tiene: (Alonso, Kozarek, & Wharton, 1981)

$$\alpha = \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right)$$

4.3.2 Reacción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica presenta alta sensibilidad y se basa en que los procesos de reducción de una especie, en atmósfera reductora, dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química, es decir, del compuesto que éste está formando. La realización del TPR permite esclarecer varios fenómenos importantes, tales como la interacción del metal-soporte (dispersión de la fase metálica), el efecto del pretratamiento sobre la reducibilidad de las especies formadas y el efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad. Además, la reducción a temperatura programada nos permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de técnicas como la difracción de rayos X (DRX), empleada para determinar las especies cristalinas formadas en la superficie. Todo lo anteriormente comentado facilita que los catalizadores metálicos alcancen su estado óptimo de reducibilidad y limitar la temperatura de reacción que no se produzca sinterización durante el proceso (Ross J. , 2012)

4.3.3 Desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD-NH₃)

Esta técnica se emplea en catálisis para la determinación del número y tipo de sitios ácidos disponibles sobre la superficie del catalizador a partir de la medición de la cantidad de amoníaco adsorbido a diferentes temperaturas.

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción de ese gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores; el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados.

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la requerida para la formación de enlaces. El gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura. (Medellín Rivera, 2010)

4.3.4 ICP-AES

Entre las diversas técnicas espectrométricas destaca la Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES). Esta técnica se caracteriza por emplear un plasma acoplado inductivamente como sistema de generación de átomos e iones libres y excitados a partir de una muestra líquida.

El plasma junto con el campo magnético oscilante que se induce en la antorcha genera temperaturas de entre 6000-10000 K, con lo que la muestra se atomiza por completo. Esos átomos excitados al volver al estado fundamental o a niveles de energía menores, emiten radiaciones características de cada uno de ellos dando lugar a una señal. Acoplado al espectrómetro hay un detector de masas que ayuda a identificar el elemento y en qué cantidad se encuentre presente.

De esta forma se puede conocer con exactitud el porcentaje elemental de la fase metálica del catalizador, útil para certificar la eficacia de los métodos de preparación de los catalizadores, comparar la influencia del porcentaje de metal en la reacción y conocer la pérdida de fase metálica tras los ensayos de actividad (Lledó, 2003). Para ello una muestra de masa conocida de catalizador debe ser disgregada y disuelta hasta concentraciones comparables con las utilizadas para las disoluciones patrón con las que se calibra el espectrómetro.

4.3.5 Técnica de Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una poderosa herramienta utilizada para la determinación de la estructura cristalina de materiales. Por medio de dicha técnica es posible determinar todas las fases cristalinas presentes en una muestra de manera directa, comparando el difractograma de rayos X de dicha muestra con los difractogramas de patrones de composición estructural conocida. La técnica de Difracción de Rayos X se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana.

La intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo

de difracción θ . En la difracción, los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva, cumpliéndose la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta;$$

donde:

θ : ángulo de difracción (grados).

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å).

λ : longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (Å).

n : orden de reflexión (número entero).

La siguiente figura muestra un esquema del fenómeno de difracción, donde se presenta la existencia de las interferencias. (Hammond & Chrom, 1987)

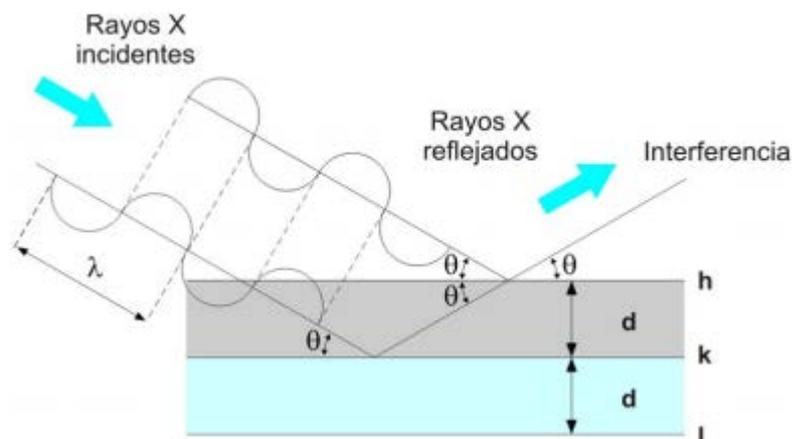


Figura 19: Esquema del fenómeno de difracción (Hammond & Chrom, 1987)

4.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra. Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Siendo los electrones retrodispersados y secundarios los que se utilizan comúnmente para la obtención de la imagen en el microscopio electrónico. (Medellín Rivera, 2010)

4.3.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

El principio de funcionamiento del método es idéntico al del microscopio óptico. En el análisis TEM, se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente condensador. Los rayos paralelos así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial.

Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra. (Medellín Rivera, 2010)

4.3.8 Técnica termogravimétrica (TGA).

Numerosas técnicas de caracterización en catálisis demandan condiciones isotérmicas, no obstante, trabajando en estado no estacionario, utilizando un programa de temperaturas adecuado es posible obtener una gran cantidad de información acerca de un determinado sistema catalítico.

El análisis térmico es útil tanto cuantitativa como cualitativamente. Las muestras se pueden identificar de acuerdo a su comportamiento térmico. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible también, obtener resultados cuantitativos a partir de los cambios de peso que tiene lugar a medida que la muestra se calienta.

El análisis termogravimétrico (TGA) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Un registro continuo y preciso del peso muestra los cambios en una sustancia bajo determinadas condiciones ambientales. Utilizando un programa de temperatura adecuado es posible obtener información cuali y cuantitativa acerca de la composición y estructura de las fases de un determinado sistema catalítico. (Andrés, 2013)

4.3.9 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica es una técnica analítica ampliamente utilizada para investigar la composición química de la superficie de los sólidos. Su fundamento consiste en irradiar una muestra con Rayos X monoenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos. Normalmente se utiliza como fuente de emisión la radiación K_E del magnesio (1235.6 eV). Estos fotones tienen un poder limitado de penetración en el sólido del orden de 1-10 μm . Las interacciones de estos fotones con átomos en la región superficial causan, por

efecto fotoelectrónico, la emisión de electrones con energías cinéticas dadas por:

$$K_E = h\nu - BE - \phi_1$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de ligadura del orbital atómico del cual se desprende el electrón y ϕ_1 es la función de trabajo del espectrómetro.

El espectro XPS es una representación del número de electrones emitidos por intervalo de energía (como ordenada) frente a la energía cinética (como abscisa) El análisis XPS se restringe sólo al estudio de la superficie del sólido, de ahí su utilidad en el campo de la catálisis, para el estudio de las superficies de los catalizadores heterogéneos.

Otra característica del estudio por XPS es que se trata de un método directo de análisis elemental; ya que la energía de ligadura, que puede ser considerada como la energía ionización de un átomo para un orbital determinado, es característica de cada átomo o elemento en estudio, y por ende, es útil para fines de identificación. Las excitaciones de los electrones internos involucrados en XPS dan origen a líneas en el espectro, las cuales son específicas de la identidad química de los átomos, en los cuales la excitación ha ocurrido. (Andrés, 2013)

5 Descripción de equipos

Este apartado está dedicado a la descripción detallada de los equipos que se emplean en el desarrollo del proyecto. En primer lugar, se describe la planta piloto en la que se realizan los ensayos de actividad relativos a la investigación para pasar, seguidamente, a la explicación minuciosa de los equipos utilizados en la preparación de catalizadores y los diferentes instrumentos de medida empleados en la toma de resultados.

1. Planta:

El elemento más importante de la planta es el reactor cilíndrico discontinuo agitado (BSTR), en el interior del cual se producen las reacciones. La presión y temperatura máxima que soporta el reactor es de 100 bar y 650°C, respectivamente. Dicho reactor tiene una altura de 208 cm, 4,5 cm de diámetro interior, 6,4 cm de diámetro exterior y 10,5 cm de diámetro de corona. El reactor se calienta mediante un horno eléctrico . Además, para introducir la presión de H₂ necesaria y para extraer las muestras del interior del reactor, se dispone de una serie de válvulas. Tanto la presión como la temperatura están controladas por controladores PID.

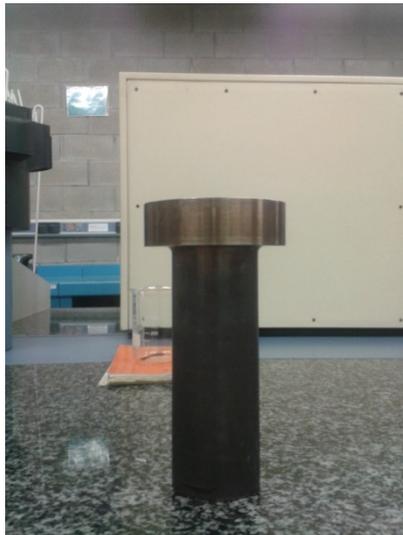


Figura 20: Reactor BSTR

2. Tamices:

Se utilizan tres tamices metálicos ASTM: el de arriba con una luz de malla de 0,5 mm, en el medio uno con 0,42 mm y abajo la base donde se recoge la fracción más fina. El objetivo es conseguir un diámetro de partícula de catalizador uniforme de entre 0,42 y 0,5 mm, mediante la agitación de los tres tamices.



Figura 21: Tamices

3. Prensa hidráulica:

Es un instrumento imprescindible a la hora de pastillar el catalizador. La fracción más fina (polvo) recogida en el último tamiz se introduce en unos elementos metálicos para prensarlo. Al mover la manivela se impulsa el aceite del circuito interno de la prensa, provocando una fuerza de compresión de hasta 10 toneladas. Para que se forme una pastilla de catalizador compacta, se debe mantener bajo ese nivel de compresión durante varios minutos.



Figura 22: Prensa hidráulica

4. Balanza:

Las pesadas necesarias para la preparación de la alimentación (LA + H₂O + catalizador), para la preparación de patrones y para el resto de operaciones y análisis que requieran el conocimiento del peso, se realizan en una balanza analítica Mettler Toledo.

Hasta ahora se ha hablado de la planta y de los equipos necesarios para la realización de los ensayos de actividad. Seguidamente se pasa a detallar la instrumentación analítica de medida con la que se realizará el seguimiento a los resultados de los ensayos de actividad y a la caracterización de los catalizadores preparados.



Figura 23: Balanza (Toledo)

5. Cromatógrafos:

La cromatografía permite separar los componentes de una mezcla, y su gran aplicabilidad se debe a la variedad de condiciones que pueden utilizarse para separar dichos componentes. Se pueden utilizar fases móviles distintas (gases, líquidos o fluidos supercríticos) y fases estacionarias distintas (minerales, polímeros orgánicos e inorgánicos o sólidos recubiertos de líquidos) (Rubinson & Rubinson, 2001)

La elección entre la GC y HPLC depende de las características fisicoquímicas de los compuestos. La GC se emplea principalmente para compuestos que se vaporizan fácilmente sin degradarse, con puntos de ebullición por debajo de los 250°C y polaridades bajas o intermedias. En cambio, HPLC se utiliza para compuestos muy polares que no son fácilmente vaporizables, con puntos de ebullición por encima de los 200°C y que son lábiles térmicamente.

Después que la mezcla ha sido separada en los cromatógrafos, cada uno de los componentes se cuantifica mediante un detector. Para detectar los componentes separados se miden los cambios que se producen en una serie de propiedades físicas o químicas diferentes. A medida que estos cambios son registrados y reproducidos en forma de gráfica o bien almacenados en la computadora y posteriormente reproducidos en forma de gráfica, se observa la aparición de una serie de picos a lo largo del tiempo. (Dömötörova & Matisová, 2008)

Los productos gaseosos de la reacción o ensayo de actividad se analizan mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo 7890A GC Agilent Technologies, por el contrario, para la fase líquida se empleó un cromatógrafo 6890N GC Agilent Technologies.

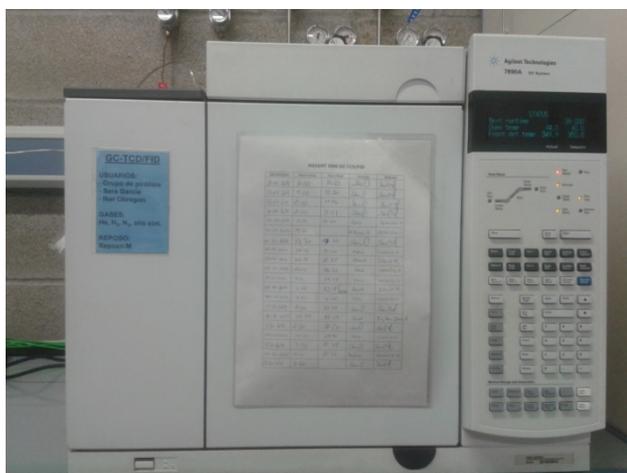


Figura 24: Cromatógrafo 7890A



Figura 25: Cromatógrafo 6890N

Tabla 1: Características 6890N (Lopez-Uriónabarrenechea, de Marco, Caballero, Laresgoiti, & Adrados, 2012)

| | |
|-----------------------------|--------------|
| Columna | HP5MS |
| Gas portador | He |
| Caudal gas portador | 1.0mL/min |
| Volumen inyección | Variable |
| MS temperatura del detector | 150°C/230°C |
| Modo de compra | Scan |
| Rango de masa | 50-550 u.m.a |

Tabla 2: Características 7890A (Lopez-Urionabarrenechea, de Marco, Caballero, Laresgoiti, & Adrados, 2012)

| | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Columnas | HP-Moesieve |
| | HP-PLOT/Q |
| Gas portador | He |
| Caudal gas portador | 255mL/min |
| Volumen de inyección | Variable |
| Temperatura programada del horno | 10°C/min a 180°C para 0 min |
| | 20°C/min a 200°C para 4 min |

Ambos usan un columna capilar y apolar, por lo que separa los productos en función de su volatilidad, y sus dimensiones la hacen realmente efectiva para la separación de gases y muy volátiles. El equipo cuenta con un detector de ionización de llama (FID), sensible (con un alto factor de respuesta) para compuestos con enlaces H-C, y un detector de conductividad térmica (TCD) capaz de detectar compuestos no hidrocarbonados.

La cromatografía, como todas las técnicas instrumentales, requiere de un calibrado con patrones para cuantificar la respuesta a una concentración conocida del compuesto a determinar ya que este tipo de técnicas no se basan en reacciones químicas (cálculos estequiométricos) sino en las diferentes características de los compuestos o de sus interacciones con la radiación electromagnética, entre otras.

6. Espectrómetro de Emisión Atómica–Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES):

Se utiliza un espectrómetro de emisión atómica ICP (Perkin Elmer Optima 2000 OV) para conocer el porcentaje del elemento/s de la fase metálica del catalizador. El plasma junto con el campo magnético oscilante que se induce en la antorcha genera temperaturas de entre 6000-10000 K, con lo que la muestra se atomiza por completo. Esos átomos excitados al volver al estado fundamental o a niveles de energía menores, emiten radiaciones características de cada uno de ellos dando lugar a una señal. Acoplado al espectrómetro hay un detector de masas que nos ayuda a identificar el elemento y en qué cantidad se ha emitido.

De esta forma se puede conocer con exactitud el porcentaje elemental de la fase metálica del catalizador, útil para certificar la eficacia de los métodos de preparación de los catalizadores, comparar la influencia del porcentaje de metal en la reacción y conocer la pérdida de fase metálica tras los ensayos de actividad.



Figura 26: ICP-AES

7. Autosorb 1C-TCD (Quantachrome Instruments)

Es un equipo fundamental a la hora de realizar la caracterización de los catalizadores por BET y TPR. Como ya se ha comentado y explicado en el apartado anterior, estos dos análisis nos ofrecen información del área superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poro, dispersión de la fase metálica y reducibilidad del catalizador.

Los análisis y el procesamiento de datos se controlan mediante un microprocesador instalado en un PC y es compatible con Windows.



Figura 27: Autosorb

8. Horno Carbolite:

Es un equipo indispensable, en cuanto a preparar catalizadores se refiere, ya que posibilita su calcinación. En el interior del cilindro que conforma el horno tubular se introduce un tubo de cuarzo, cuyos extremos se tapan con lana de vidrio o tapones de caucho para evitar pérdidas de calor o la atmósfera inducida en el interior del tubo.

El horno que se aprecia en la figura y utilizado en el proyecto es un horno tubular (525 ·625 ·360mm) de resistencia bobinada (CTF 12/65/550) con una zona de calentamiento en la cual se introduce un tubo de cuarzo de (970·60mm). El flujo de gas se controla mediante un rotámetro capaz de soportar 250 psig de presión a 38°C.



Figura 28: Horno Carbolite

9. Horno de Reducción vertical:

Es un equipo indispensable para la reducción de los diferentes catalizadores. En el interior se introduce un tubo de cuarzo (3400·5mm) como en el caso del Horno Carbolite, cuyos extremos se conectan pinzas metálicas a los tubos de plástico por donde circula el gas (H_2 o N_2). El horno que se aprecia en la figura y utilizado en el proyecto es un horno tubular (220·230mm) con una zona de calentamiento. El flujo de gas se controla mediante un rotámetro capaz de soportar 200 psig de presión a 121°C.



Figura 29: Horno vertical

10. Rotavapor Heidolph Laborota 4000 efficient:

Equipo empleado para la fabricación de catalizadores por el método de impregnación húmeda (WI). Generando vacío, mediante una bomba de vacío, y calentando la mezcla metal-soporte- disolvente del balón de destilación, se retira el disolvente (agua) por evaporación y se condensa en otro balón. Además, el balón de destilación gira para que el contacto entre fase activa y soporte sea óptimo y se produzca una dispersión adecuada. Hay que prestar especial atención a que la mezcla contenida en el balón de destilación no ebulle, para que no se produzca el arrastre de partículas precursoras del catalizador finas.

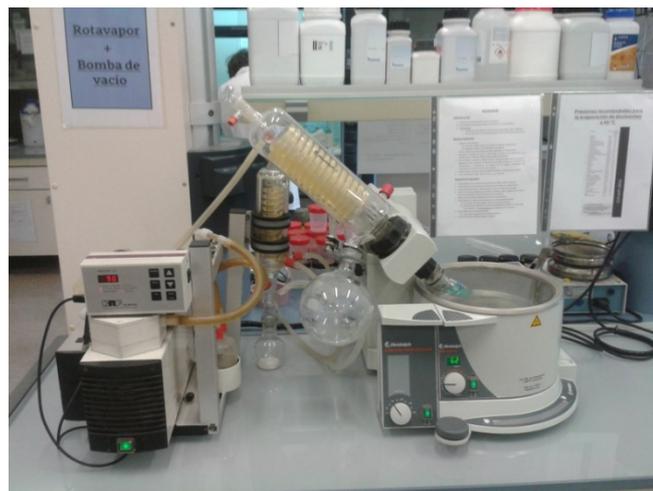


Figura 30: Rotavapor

11. Digestor de microondas ETHOS 1:

Instrumento utilizado para la digestión de los catalizadores sólidos en mezcla con ácidos. Permite la preparación de muestras líquidas en las que se ha disuelto completamente una muestra de catalizador (fresco o usado) de masa conocida. Estas muestras son las que posteriormente se analizarán mediante ICP-AES para conocer su contenido metálico. Está formado por un horno de acero inoxidable, donde se introducen los recipientes de teflón con las muestras a digerir en su interior, y una pantalla táctil de control del proceso.

El horno tiene unas dimensiones de 55x55x65 (cm) y un peso de aproximadamente 90kg. Por otra parte, el diseño del horno, con un difusor de microondas en forma piramidal, permite la distribución homogénea de las microondas en la cavidad del horno. El consumo de energía del equipo es de 3.500 vatios, la potencia instalada de 1.600 vatios y la tensión eléctrica de alimentación de 220 V/50-60 Hz. Además, tanto la temperatura como la presión están monitorizados a través de un termopar (límite 300°C) y un transductor de presión (límite 100 bar), respectivamente.



Figura 31: Digestor de Microondas ETHOS1 (CosmoBio)

6 Reglamentos y Normativa

Este proyecto se desarrollará en la Universidad de País Vasco (UPV/EHU), específicamente en el departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao. En el citado departamento desarrolla su actividad investigadora el grupo Sustainable Process Engineering (SuPrEn), grupo con la implantación de la metodología de las 5 “S”.

Las 5 “S” son cinco principios japoneses cuyos nombres comienzan por “S” y que van todos en la dirección de conseguir un laboratorio limpio y ordenado. Estos nombres son:

1. Seiri: ORGANIZAR Y SELECCIONAR.- Se trata de organizar todo, superar lo que sirve de lo que no sirve y clasificar esto último. Por otro lado, se ha aprovechado la organización para establecer normas que nos permitan trabajar en los equipos sin sobresaltos. La meta es mantener el progreso alcanzado y elaborar planes de acción que garanticen la estabilidad y nos ayuden a mejorar.
2. Seiton: ORDENAR.- Se tira lo que no sirve y se establecen normas de orden para cada cosa. Además, se colocan las normas a la vista para que sean conocidas por todos los integrantes del grupo de investigación y en el futuro permitan practicar mejoras de forma permanente. Así pues, se sitúan los objetos/herramientas de trabajo en orden, de tal forma que sean fácilmente accesibles para su uso.
3. Seiso: LIMPIAR.- Realizar la limpieza inicial con el fin de que el investigador se identifique con su puesto de trabajo y máquinas/equipos que tenga asignados. No se trata de hacer brillar los equipos, si no de enseñar al investigador cómo son sus máquinas por dentro e indicarle, en una operación conjunta con el responsable, dónde están los focos de suciedad del equipo.

Posteriormente y en grupos de trabajo hay que investigar de dónde proviene la suciedad y sensibilizarse con el propósito de mantener el nivel de referencia alcanzado, eliminando las fuentes de suciedad.

4. Seiketsu: MANTENER LA LIMPIEZA.- A través de gamas y controles, iniciar el establecimiento de los estándares de limpieza, aplicarles y mantener el nivel de referencia alcanzado. Así pues, esta S consiste en distinguir fácilmente una situación normal de otra anormal, mediante normas sencillas y visibles para todos, así como mediante de controles visuales de todo tipo.

5. Shitsuke: RIGOR EN LA APLICACIÓN DE CONSIGNAS Y TAREAS.- Realizar la autoinspección de manera cotidiana. Cualquier momento es bueno para revisar y ver la situación de trabajo, establecer hojas de control y comenzar su aplicación. En definitiva, ser rigurosos y responsables para mantener el nivel de referencia alcanzado, entrenando a todos los miembros del grupo en continuar la acción con disciplina y autonomía.

Las tres primeras fases, organización, orden y limpieza, son operativas. La cuarta, a través del control visual y las gamas, ayuda a mantener el estado alcanzado en las fases anteriores mediante la aplicación de estándares incorporados en las gamas. La quinta fase permite adquirir el hábito de las prácticas y aplicar la mejora continua en el trabajo diario. (Sacristán, 2005)

7 Planificación

A continuación, se concretan las tareas a seguir en la elaboración del proyecto, especificando los integrantes del **equipo de trabajo**, donde se distinguen los siguientes dos cargos:

- 1 **ingeniero junior (IJ)** que se encarga de la experimentación, recopilación de información y tratamiento de datos.
- 1 **ingeniero sénior (IS)** encargado de la supervisión de las tareas y apoyo en el apartado técnico.

T1: Recopilación de información y selección de las alternativas.

Resumen: Recopilación y estudio bibliográfico del proyecto para escoger las mejores alternativas de proceso así como la familiarización con el uso de los equipos.

Duración: 15 días.

Recursos humanos: IJ 70 h, IS 9 h.

Recursos: Ordenador con conexión a internet con acceso a plataformas de publicaciones científicas y equipos de investigación.

Hito 1(23/09/2014): Tras un análisis exhaustivo de la información recopilada, se deben elegir las alternativas a aplicar en el proyecto.

T2: Preparación de catalizadores y patrones de calibración.

Resumen: Seleccionas las alternativas, se preparan los catalizadores y se prepararan los distintos patrones para calibrar los equipos.

Duración: 20 días.

Recursos humanos: IJ 70 h, IS 10 h.

Recursos: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 , Al_2O_3 , NaOH , SiO_2 ,

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, LA, MTHF, GVL, 2-PeOH, 1-PeOH, 2-BuOH, H_2 , EtOH, N_2 , He, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ horno Carbolite, material y equipos comunes de laboratorio (vasos de precipitado, tamices, estufa, balanza, campana extractora, etc.)

T3: Caracterización de los catalizadores

Resumen: Se analizan las propiedades texturales (área superficial, tamaño de poro, etc.), térmicas (temperatura de reducción, pérdida de peso con temperatura, etc.) y la composición de los catalizadores preparados.

Duración: 2 meses.

Recursos humanos: IJ 100 h, IS 17 h

Recursos: Equipo de análisis de la superficie de sólidos (Autosorb-1), instrumentación de análisis termogravimétrico (TGA), equipo de análisis elemental (ICP-AES), H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₂, He, N₂, patrones ICP (Cu, Ni), material y equipos comunes de laboratorio (probetas, vasos de precipitado, crisoles, balanza, etc.).

T4: Ensayos de actividad y selectividad en la planta piloto

Resumen: Tras reducir los catalizadores se determina su actividad y selectividad llevando a cabo la reacción en la planta piloto, en las condiciones de operación previamente seleccionadas, y analizando la composición de la mezcla reaccionante.

Duración: 4 meses.

Recursos humanos: IJ 140 h, IS 15 h

Recursos: Cromatógrafo de gases (CG 6890), cromatógrafo de gases (CG 7890A), horno Carbolite, LA, MTHF, GVL, PDO, GVL, MTHF, H₂, He, N₂, O₂, material y equipos comunes de laboratorio (probetas, vasos de precipitado, balanza, crisoles, etc.), herramientas y material de bricolaje (llaves, tijeras, teflón, destornilladores, etc.).

Hito 4 (05/04/2015): Finalización de todas las pruebas (caracterización y ensayos) a los catalizadores, con lo que ya se dispondrá de todos los datos experimentales

T5: Redacción del proyecto

Resumen: Se redacta detalladamente el proyecto desarrollado, incluyendo todos los datos, cálculos y resultados necesarios, así como el presupuesto pormenorizado.

Duración: 6 meses.

Recursos humanos: IJ 80h, IS 10h

Recursos: Ordenador.

Hito 5 (15/08/2015): Finalización del proyecto fin de carrera.

El plan de trabajo propuesto para la realización del proyecto se resume en el diagrama de Gantt que se muestra a continuación:

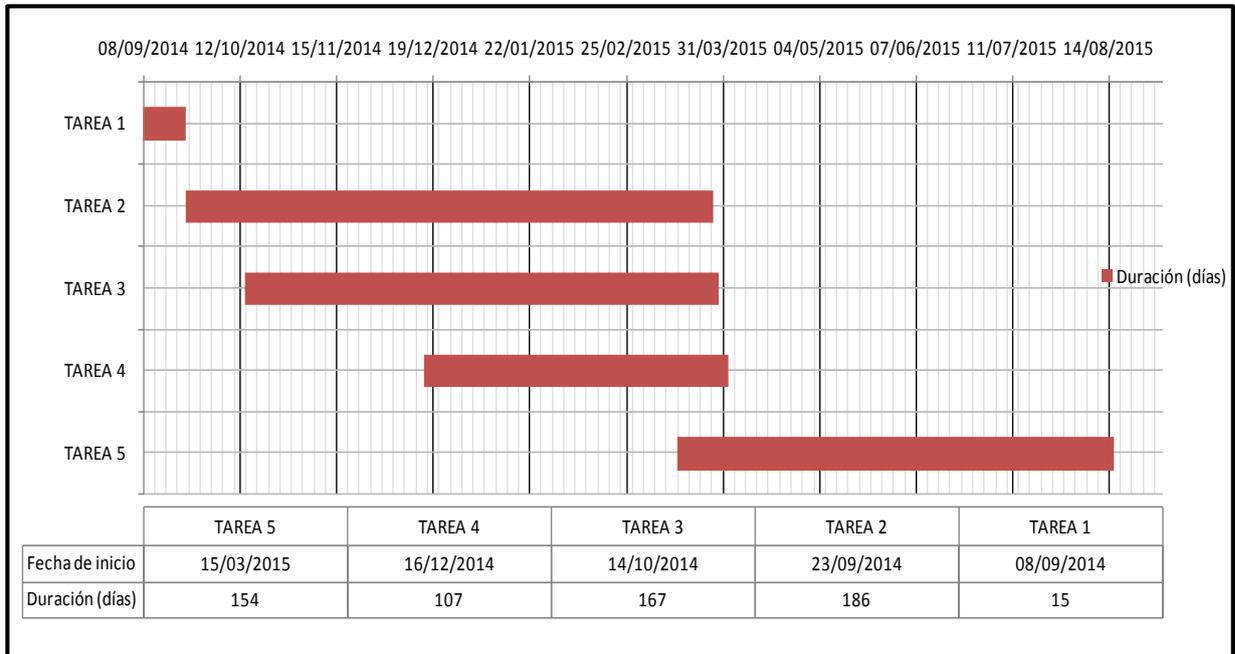


Figura 32: Diagrama de Gantt

8 Presupuesto

Tabla 3: Partida del presupuesto.

| Concepto | | Unidades | Precio unitario | Número de unidades | Importe |
|-------------------|--|----------|-----------------|--------------------|----------|
| Horas internas | Ingeniero Junior | €/h | 25.00 | 740 | 18500.00 |
| | Ingeniero Sénior | €/h | 45.00 | 75 | 3375.00 |
| Material fungible | Reactivos (LA, ácidos, sales metálicas, DMF, patrones ICP, etc.) | --- | 2974.50 | 1 | 2974.50 |
| | Gases (H ₂ , N ₂ , Ar, He, O ₂) | --- | 1388.03 | 1 | 1388.03 |
| | Material común de laboratorio (Mascaras, guantes, teflón, jabón, material de vidrio, etc.) | --- | 350.00 | 1 | 350.00 |
| Amortizaciones | Planta piloto (reactor, agitador, tuberías, válvulas, soporte, etc.) | €/año | 11700.00 | 1 | 11700.00 |
| | Cromatógrafo de gases | €/año | 1300.00 | 2 | 2600.00 |
| | Horno Carbolite | €/año | 181.00 | 1 | 181.00 |
| | ICP-AES | €/año | 2290.00 | 1 | 2290.00 |
| | Autosorb-1 | €/año | 4125.76 | 1 | 4125.76 |
| | Equipos y herramientas comunes de laboratorio (PC, programas, llaves, balanza, campana extractora, tamices, prensa hidráulica, bomba, etc.) | --- | 600,00 | 1 | 600.00 |

Tabla 4: Resumen presupuesto.

| Concepto | Importe (€) |
|-------------------|-------------|
| Horas internas | 21875.00 |
| Material fungible | 4712.53 |
| Equipos | 21496.76 |
| Subtotal | 48084.29 |
| Imprevistos (5%) | 2404.21 |
| Total | 50488.50 |

9 Resultados Experimentales

En el siguiente apartado se detallan los parámetros y fórmulas con los que se evalúa el comportamiento de los catalizadores que se estudian durante la fase experimental del proyecto. Con las medidas que se han citado en el apartado relativo a la metodología se calculan los parámetros para la interpretación de los resultados como por el propio valor de los datos para la realización de comparaciones. Previamente se enumeran las variables que intervienen con las unidades correspondientes.

- $-r_A$: velocidad de reacción del reactivo limitante (LA) (min^{-1}).
- r_B : velocidad de formación del producto B (min^{-1}).
- N_A : Moles del reactivo limitante en un instante t (mol).
- N_{A0} : Moles del reactivo limitante en el instante 0 (mol).
- X_A : Conversión del reactivo limitante en un instante t.
- C_A : concentración del reactivo limitante en un instante t (g/kg).
- C_{A0} : concentración del reactivo limitante en el instante 0 (g/kg).
- C_B : concentración de un producto B en un instante t (g/kg).
- M_{mi} : masa molecular de un compuesto i ($i = A, B$) (g/mol).
- t: tiempo de residencia en el reactor (min).
- V: volumen del fluido en el reactor (mL).
- $\%M_{\text{ecf}}$: porcentaje de metal en catalizador fresco (%).
- $\%M_{\text{ecs}}$: porcentaje de metal en catalizador usado (%).
- V_a : volumen de gas adsorbido a la presión P (cm^3/g).
- V_m : volumen de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas (cm^3/g).
- P: presión de equilibrio.
- P_0 : presión de saturación del gas.
- C: constante relacionada con la energía de adsorción neta.
- E_1 : calor de adsorción de la primera capa de moléculas adsorbidas.

- E_L : calor de licuefacción.
- R : constante de los gases.
- T : temperatura absoluta.
- W : masa de catalizador (g).
- W_a : cantidad de líquido adsorbato adsorbida (g).
- ρ_l : densidad del líquido en condiciones de saturación (g/mL).
- $m(t_0)$: masa inicial de la muestra sólida (mg).
- $m(t_1)$: masa de la muestra sólida en el instante inmediatamente anterior a comenzar la combustión (mg).
- $m(t_2)$: masa de la muestra sólida en el instante inmediatamente posterior a comenzar la combustión (mg).

9.1 Parámetros y fórmulas

9.1.1 Conversión (x_A (%))

Es el principal parámetro para evaluar la actividad del catalizador a las diferentes condiciones de operación de la reacción. Informa de la cantidad de reactivo (LA) que ha reaccionado para dar otros compuestos.

El tipo de reactor utilizado en el proyecto es discontinuo, Batch, por lo tanto los términos de entrada y de salida en el balance de materia no existirán.

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo} = 0$$

$$(-r_A \cdot V) - \frac{dN_A}{dt} = 0$$

Sabiendo que $N_A = N_{A0} \cdot X_A$, N_{A0} es independiente del tiempo y $C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V}$:

$$\int_0^{X_A} \frac{C_{A0}}{-r_A} dX = t$$

Se sabe que la relación de la conversión con la concentración por definición es:

$$X_A = \left(\frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \right) \cdot 100$$

9.1.2 Selectividad (S(%))

Este parámetro relaciona los moles generados de un compuesto específico con los moles reaccionados del reactivo limitante. Esta información es muy útil a la hora de evaluar si un catalizador, junto con las condiciones de operación, es adecuado para la formación de un compuesto a partir de otro (si es eficaz en la reacción deseada).

Teniendo en cuenta que de la recta de calibrado del cromatógrafo de gases se obtiene la concentración del compuesto *i*, la expresión de cálculo de la selectividad sería de la siguiente forma:

$$S_B = \frac{r_B}{-r_A} = \left(\frac{C_B}{C_{A0} - C_A} \right) \cdot 100$$

9.1.3 Rendimiento (Y(%))

Es un parámetro que incluye a los dos anteriores e informa sobre la cantidad obtenida de un producto o varios respecto del máximo teóricamente posible. El cálculo del rendimiento se realiza mediante la siguiente expresión:

$$Y_B = \frac{X_A \cdot S_B}{100}$$

9.1.4 Superficie Especifica (Sg(m²/g))

La superficie específica es una propiedad de los sólidos producto de la relación entre el área superficial total y la masa del sólido. Para su cálculo se tiene en cuenta la superficie exterior de las partículas, y la superficie disponible dentro de los poros. Debido a la presencia de distorsiones, fisuras, poros la superficie expuesta real es mayor, en ocasiones mucho mayor, de la que se calcularía asumiendo una forma geométrica. El método BET es uno de los más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física del N₂ en su temperatura de ebullición (77 K) sobre la superficie de un sólido.

Este análisis experimental, conocido como fisisorción, se lleva a cabo en un instrumento Autosorb 1C-TCD. Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Los datos obtenidos se ajustan a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y, a partir de los parámetros obtenidos en este ajuste, se obtiene el parámetro Sg (Lowell, 2004)

$$\frac{P}{V_a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{P \cdot (C - 1)}{P_0 \cdot (V_m \cdot C)}; C = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right)}$$

Siendo la superficie específica:

$$S_g = \frac{4,35 \cdot V_m}{W}$$

9.1.5 Coque depositado (%)

Consiste en conocer la cantidad de carbono depositado en la superficie del catalizador durante la reacción mediante un análisis termogravimétrico en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851, aumentando linealmente la temperatura hasta los 900 °C bajo un flujo de 100 mL/min de O₂. En los catalizadores usados se produce una pérdida de peso debido a la combustión del carbono depositado, que se produce a temperaturas entre 300-500 °C, dependiendo del catalizador. La cantidad de carbono depositado se calcula como la diferencia de peso entre el instante anterior a que comience la combustión y el inmediatamente posterior.

$$C_d = 100 \cdot \frac{m(t_2) - m(t_1)}{m(t_0)}$$

9.1.6 Volumen de poro (V_p(cm³/g))

El volumen de poro se calcula ajustando los datos de la etapa de desorción, obtenidos en el análisis por fisiorción de N₂, a la ecuación de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Este parámetro se define como el volumen de líquido a una determinada presión relativa (normalmente $\frac{P}{P_0} = 0,95$). En este caso, la cantidad de líquido adsorbida da cuenta de la capacidad de adsorción del catalizador y, por lo tanto, el volumen de poro total puede calcularse mediante la siguiente relación (Lowell, 2004).

$$V_p = \frac{W_a}{\rho_l}$$

9.1.7 Radio de poro (r_m(nm))

El radio medio de poro influye en la posibilidad de acceso de los reactivos al interior de los poros, junto con la distribución de tamaños y la forma de interconexión. Su cálculo también parte de una fisiorción de N₂. Suponiendo que no existe más superficie que la de las paredes internas de los poros y que el poro es de geometría cilíndrica (modelo de poros cilíndricos individuales de Wheeler, 1955), r_m se obtiene a partir de la siguiente ecuación (Lowell, 2004) .

$$r_m = 2 \cdot \frac{V_p}{S_g}$$

9.1.8 Reducibilidad

Mediante análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un Autosorb 1C-TCD se determina la reducibilidad de los catalizadores en las condiciones de pretratamiento, es decir, con un flujo de hidrógeno y una temperatura adecuada. El consumo de hidrógeno, o la producción de agua derivada de esta, se monitorizan mediante un Detector de Conductividad Térmica (TCD). Los perfiles muestran una serie de picos que se corresponden con la reducción de diferentes especies en la superficie del sólido.

9.2 Ensayos

Los resultados obtenidos en los ensayos se dividen en dos secciones. En la primera la reacción parte de LA, mientras que en la segunda sección se emplea el producto MTHF como alimentación.

Los catalizadores se fabrican en base a anteriores ensayos de actividad que demuestran como el método más efectivo la impregnación incipiente utilizando, además se utilizan como metales activos como el Ni y el Cu (Upare L. H., 2011) soportados sobre alúmina (Corro, 2014) un material que puede fabricarse con grandes áreas superficiales y estructuras de poro fácilmente accesibles.

Los catalizadores se calcinan a 300°C debido a que los ensayos se realizan a una temperatura inferior que la de calcinación (230-250°C). Se supone que calcinar los catalizadores a una mayor temperatura crea una unión más fuerte entre la fase activa y el soporte. Además, a medida que la temperatura de calcinación sube, se forman más óxidos de Ni fuertemente ligados y aluminatos de Ni, por lo que su reducción, siguiendo el procedimiento de Gandarias y col. (Gandarias, 2012) ya explicado en la MEMORIA, en el apartado de Descripción de la metodología (reducción), resulta más compleja y requiere de temperaturas muy altas. En contrapartida, los catalizadores calcinados a mayor temperatura muestran una mayor resistencia a la pérdida de fase metálica.

. El inconveniente es, que a estas altas temperaturas se puede provocar la sinterización de las partículas activas entre sí así como un descenso en la superficie específica del catalizador. Además, las partículas sinterizadas, si tienen un tamaño considerable, pueden llegar a obstruir poros del catalizador, reduciendo su volumen de poro.

La cantidad de metal en todos los catalizadores ensayados es de aproximadamente el 35% en masa respecto del total repartidos los metales en distinta manera en cada uno de ellos. Para comprobar el porcentaje real de cada metal en cada uno de los catalizadores se realiza un análisis elemental en el ICP-AES, recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 5: Análisis elemental de los catalizadores en el ICP-AES

| Catalizador | Ni | Cu |
|-------------|-------|-------|
| 12Ni23Cu | 11.91 | 20.98 |
| 17Ni17Cu | 17.31 | 12.89 |
| 23Ni12Cu | 25.21 | 7.57 |
| 35Ni | 36.42 | - |

9.2.1 Comportamiento de los catalizadores con la alimentación de LA

En la primera etapa de la experimentación se caracteriza la actividad de una serie de catalizadores para la hidrogenólisis del LA, así como la influencia de la fase metálica activo. En las secciones posteriores se muestran los resultados obtenidos con esta serie de catalizadores.

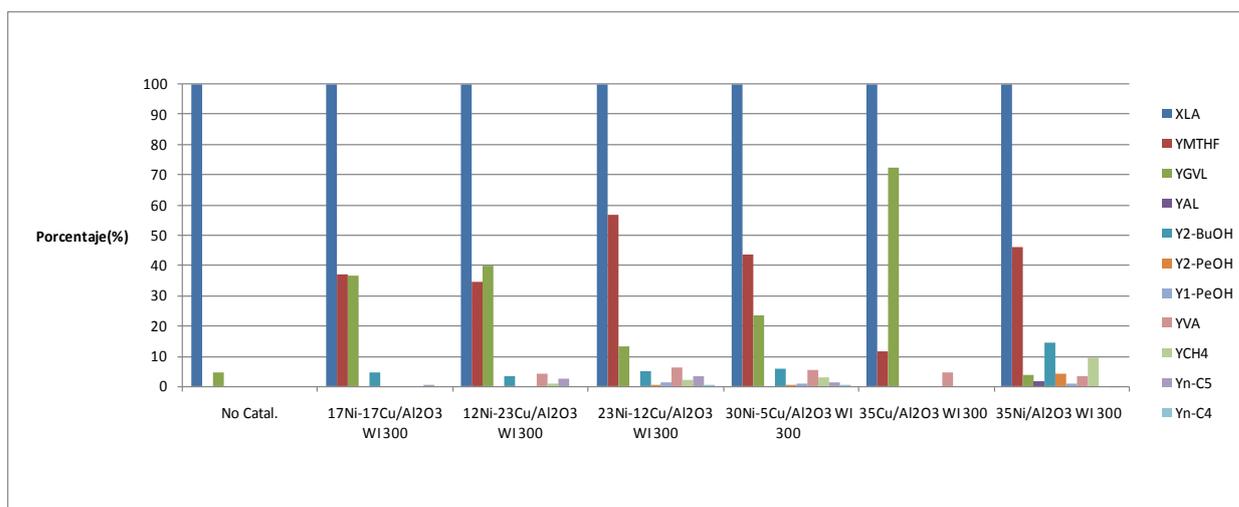


Figura 33: Ensayos de actividad de los catalizadores a 250°C con LA durante 5 horas, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm.

En la Figura 33 se observa que los catalizadores que contienen Ni (35%Ni y 23%Ni-12%Cu sobre alúmina) muestran una actividad muy superior al que sólo tiene Cu (35%Cu sobre alúmina), todos ellos preparados por WI y calcinados a 300°C. Además consiguen una conversión total de LA y unos rendimientos a MTHF de entre 45-55% y por el contrario los rendimientos a GVL superan mínimamente el 10%. En cambio, el catalizador de Cu, no llega a un 10% de rendimiento a MTHF, mientras el rendimiento a GVL es el máximo (79%).

Un factor crítico en la realización de este proyecto es la adecuada selección de un disolvente. El disolvente mejora la transferencia de masa y de calor en la reacción. A pesar de que el Isopropanol tiene la particularidad de ser capaz de ceder y captar hidrógeno, la cual es beneficiosa para la reacción (Weissermel, 1981). También se ha realizado un ensayo con otro alcohol, Etanol, debido a que los alcoholes son el segundo grupo funcional más renovable según la compañía farmacéutica GlaxoSmithKline (GSK, 2010).

El ensayo se realiza con el catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mismas condiciones de presión de hidrógeno(35 bares) temperatura(250°C) y durante 5 horas que los realizados con el Isopropanol.

El resultado, como se observa en la Figura 34, es que el rendimiento de MTHF es tan solo del 0,5% y por el contrario el rendimiento de GVL es del 80%.

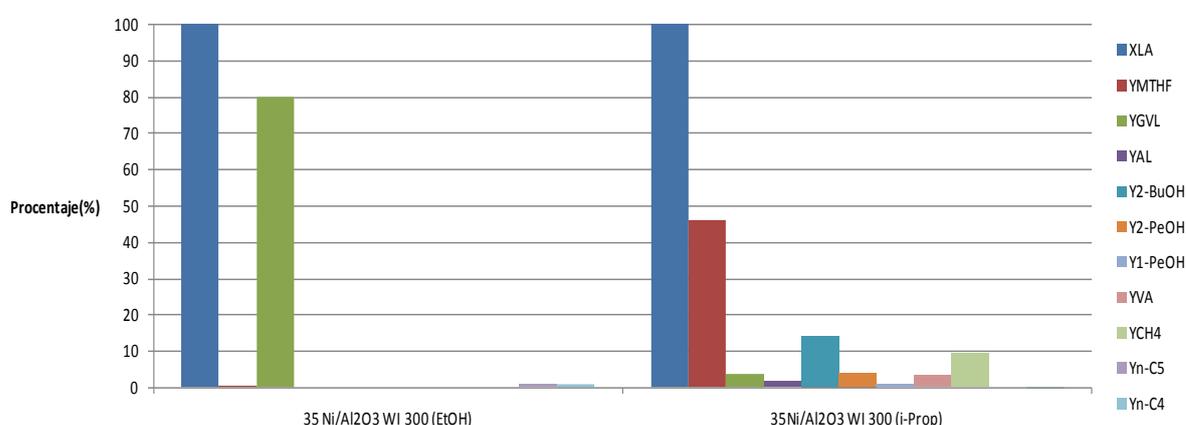


Figura 34: Ensayo del catalizador $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con Etanol e Isopropanol a 250°C con LA durante 5 horas, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm.

Además se observa que con el Isopropanol se obtiene más variedad de compuestos, como otros alcoholes, metano y butano. Esto puede ser consecuencia de la deshidrogenación del i-propanol (alcohol secundario) pudiendo aparecer en la mezcla reaccionante propanona (cetona), así como levulinato de isopropilo (éster) como consecuencia de la esterificación del ácido levulínico con el disolvente.

Visto que la variación del disolvente no mejora las pretensiones del proyecto, se decide variar la temperatura al ensayo con el catalizador con el que se ha obtenido mayor rendimiento($23\text{Ni}-12\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y además con los catalizadores monometálicos de Ni y Cu. Se propone reducir la temperatura a 230°C .

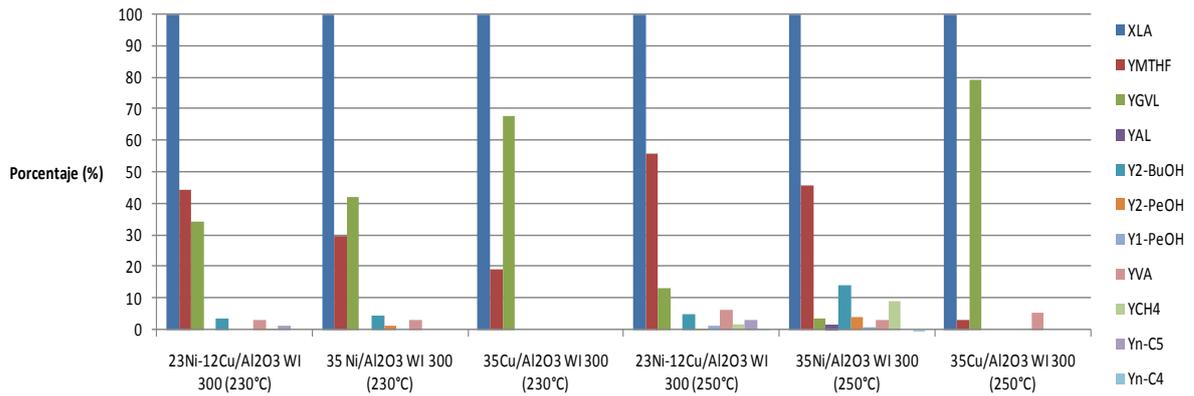


Figura 35: Comparación de las actividades entre 230°C y 250°C de los catalizadores 35Ni/Al₂O₃, 35Cu/Al₂O₃ y 23Ni-12Cu/Al₂O₃ con Isopropanol y LA durante 5 horas, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm.

Como muestra la Figura 35, los catalizadores con Ni son más selectivos para la producción debido a que a pesar de que se produce una disminución del rendimiento a MTHF, entorno a un 10% en aquellos catalizadores que contienen Ni, y un aumento (16%) en el caso del Cu.

Al parecer el cobre limita la desactivación del catalizador, ya que aquellos que contienen Cu presentan rendimientos a AL menores: cero para Cu monometálico y 1,7% para él Ni monometálico. Sabiendo que la AL es un contrastado precursor del coque (Luo, Deka, Beale, Van Eck, & Bruijninx, 2013), estos resultados demuestran que el Cu previene la desactivación del catalizador por deposición de coque en su superficie. Al parecer, el catalizador bimetalico combina las características de ambos metales en la reacción a estudio: la actividad del Ni y la disminución de reacciones secundarias precursoras de coque.

Para comprobar que tanto el rendimiento a MTHF como a otro tipos de compuestos es variable con la temperatura, se realiza un ensayo a 240°C (Figura 36) durante 5 horas . Se observa un aumento débil en el rendimiento de MTHF además de el de otros compuestos como el 2-pentanol, valerico, metano, pentano y butano frente al aumento de temperatura. Mientras que el rendimiento a GVL disminuye aproximadamente un 10% cada 10°C. Esto es debido a que a temperaturas entre 200°C y 300°C esta favorecida la descarboxilación y el craqueo térmico de la GVL a metano principalmente (Abdelrahman, 2015).

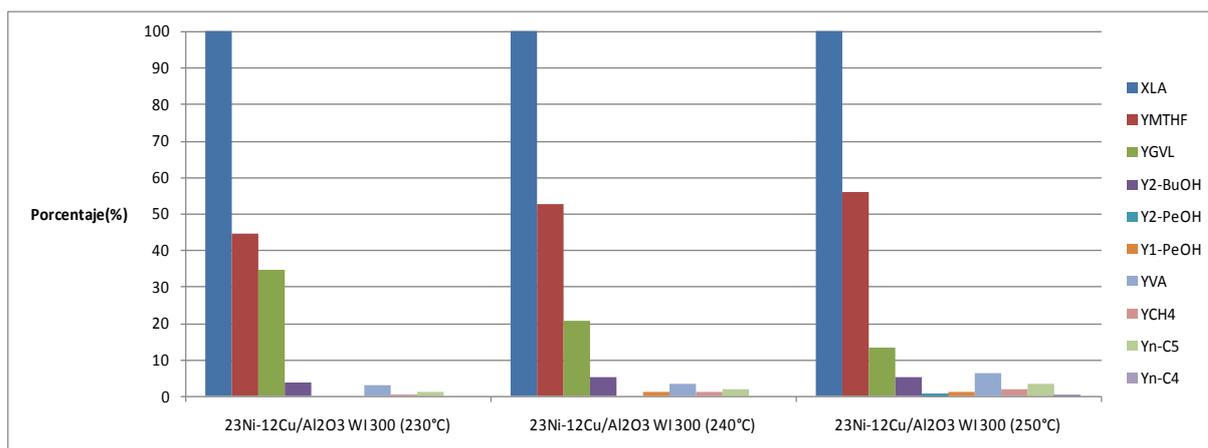


Figura 36: Comparación de la actividad del catalizador $23\text{Ni-12Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas durante 5 horas con LA e Isopropanol, con una presión inicial de hidrógeno de 35 bar y 600rpm

Se decide realizar un ensayo de 24 horas con el catalizador $23\text{Ni-12Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y temperatura 230°C y presión de 12 bares para evaluar la variación de los rendimientos con el tiempo. Para ello se aumenta la carga de LA (4,67 g) y también la carga de isopropanol (96,69 g).

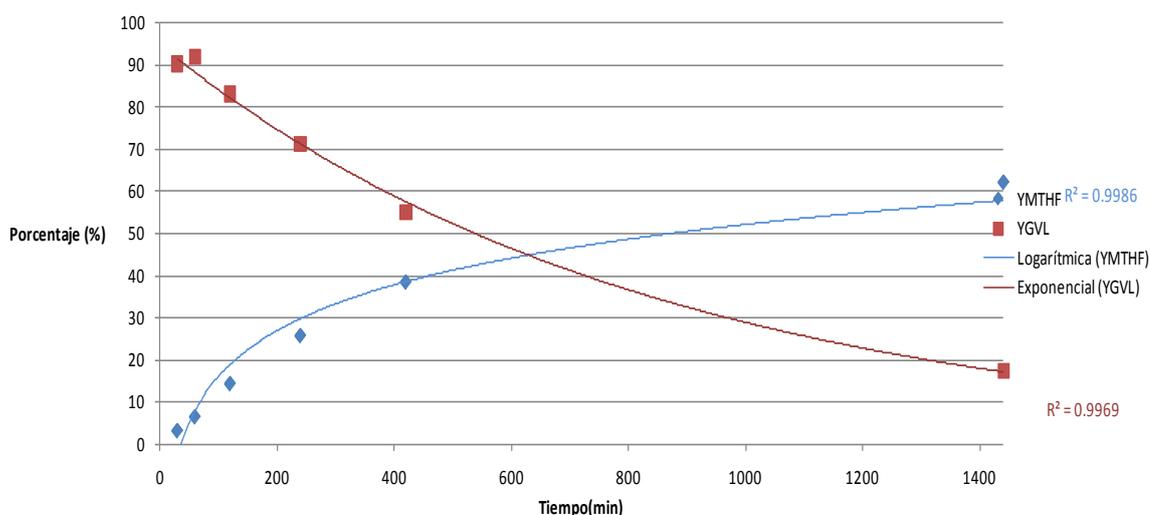


Figura 37: Ensayo de 24 horas con el catalizador $23\text{Ni-12Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con 230°C de temperatura y presión de 12 bares para evaluar los rendimientos con el tiempo.

En la Figura 37 se comprueba que las curvas tienen una tendencia exponencial hasta estabilizarse. A pesar de que las reacciones de hidrogenación estén desfavorecidas, debido a una utilización menor de presión de hidrógeno (12 bar) y que para el valor de 5 horas (300 min) el rendimiento de MTHF final es entorno al 60% y el rendimiento de GVL es menor del 20%. Además sería lógico pensar que el coque producido es mayor debido a la utilización de menor presión de hidrógeno.

9.2.2 Comportamiento de los catalizadores con alimentación de MTHF

Una vez analizados los resultados obtenidos en el apartado anterior, se decide probar algunos de los catalizadores alimentando MTHF en vez de LA. De esta forma se comprueba cómo el MTHF de estable es en las condiciones de reacción.

Los catalizadores utilizados en este apartado son aquellos que mejores resultados dieron en los ensayos de actividad anteriores, 23Ni-12Cu/Al₂O₃ y 35 Ni/Al₂O₃, además el 35Cu/Al₂O₃.

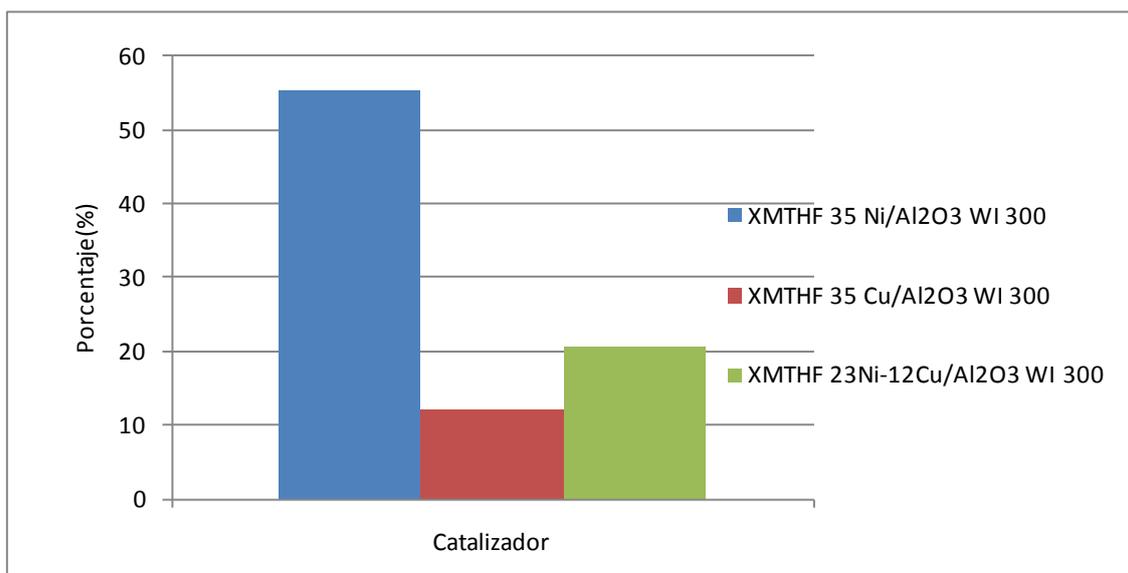


Figura 38: Comportamiento de los catalizadores con MTHF como alimentación con 250°C durante 5 horas con presión de hidrógeno de 36 bar y 600rpm.

En la Figura 38 se observa que la conversión a otros compuestos con el catalizador de Ni es mayor que para el catalizador monometálico de Cu. La conversión de MTHF para el caso del 35 Ni/Al₂O₃ es la mayor de todas, un 55,5%, mientras que para el catalizador bimetalico es del 20,7%. Estos resultados, unidos a los obtenidos por este mismo catalizador alimentando LA, lo convierten en un catalizador prometedor para el proceso del estudio.

Por otra parte, el balance de masa con este prometedor catalizador no alcanza el 100% y las causas pueden ser.

- 1) El craqueo térmico de las moléculas de GVL, posibilitando la formación de otros productos como metano en forma gaseosa, que no se han medido.
- 2) La posible deposición de coque en la superficie del catalizador (teoría refrendada por la aparición de AL debido a la actividad de Ni y a la baja presión de hidrogeno utilizada en el ensayo de 24 horas).

- 3) Posible pérdida de MTHF en el proceso de muestreo debido a la reacción con el catalizador como se ha demostrado y a la alta volatilidad del MTHF.

9.3 Caracterización de los catalizadores

9.3.1 TGA

En cuanto a la posibilidad de deposición de coque en la superficie de los catalizadores, se realiza ensayos termogravimétricos mediante la técnica TGA. En Este apartado se representa los resultados del catalizador más prometedor para el proceso a estudio, 23Ni-12Cu/Al₂O₃ que se comparará con los catalizadores monometálicos usados en condiciones idénticas (5 horas con LA a una temperatura de 250°C) al bimetalico. El resto de resultados termogravimétricos se encuentran en el Anexo N. Las condiciones de este ensayo se indicaron al inicio del apartado (Ensayos –Coque depositado)

Los resultados obtenidos del catalizador monometálico 35Ni/Al₂O₃ se presentan en las siguientes Figuras 39 y 40.

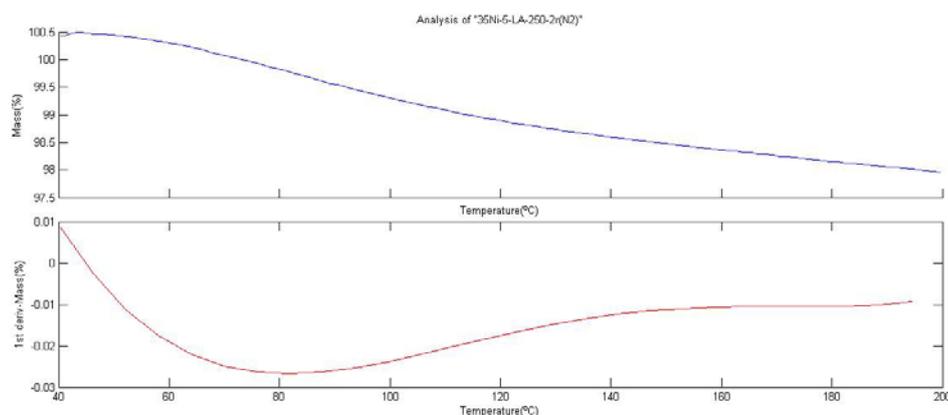


Figura 39: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Ni/Al₂O₃, realizado con LA durante 5 horas a 250°C, en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

En la Figura 39 se muestra el catalizador en presencia de N₂ en la cual se aprecia un pico pronunciado a 80°C debido a la desorción de MTHF, producto de la reacción llevada a cabo.

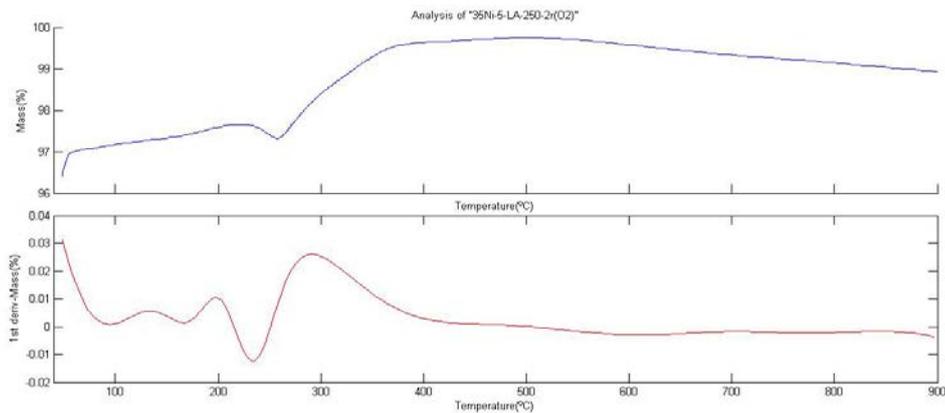


Figura 40: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Ni/Al₂O₃, realizado con LA durante 5 horas a 250°C, en atmósfera de O₂ hasta alcanzar los 900°C.

El perfil del catalizador monometálico de Ni, en presencia de O₂ muestra un descenso pronunciado de peso a 200°C (muy probablemente debido a desorción de especies adsorbidas). Por otra parte, el aumento de peso registrado a 300°C, correspondiente a la oxidación de Ni metálico, es mayor. A temperaturas más elevadas, a partir de 300°C, hay una pérdida de peso provocada por la combustión del coque depositado en la superficie del catalizador (El Doukkali, 2012). El valor correspondiente al coque depositado es de aproximadamente 2.52% del peso total del catalizador.

Los resultados obtenidos del catalizador monometálico 35Cu/Al₂O₃ se presentan en las siguientes Figuras 41 y 42.

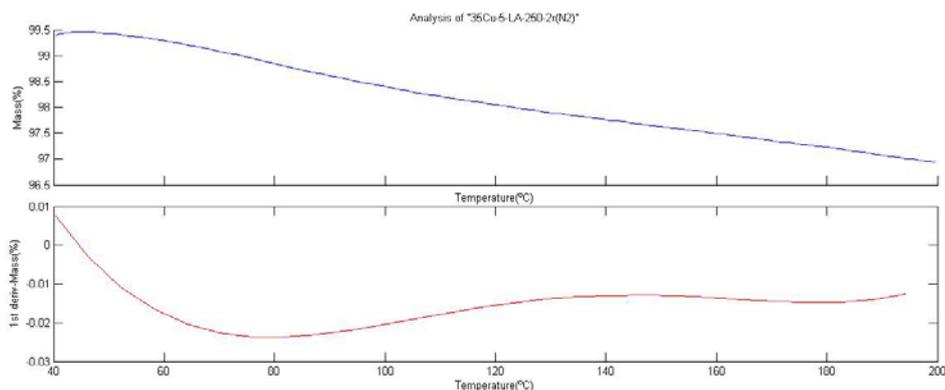


Figura 41: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Cu/Al₂O₃, realizado con LA durante 5 horas a 250°C, en atmósfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

Al igual que él Ni, para el catalizador monometálico deCu se aprecia un pico pronunciado a 80°C debido a la desorción de MTHF, producto de la reacción llevada a cabo.

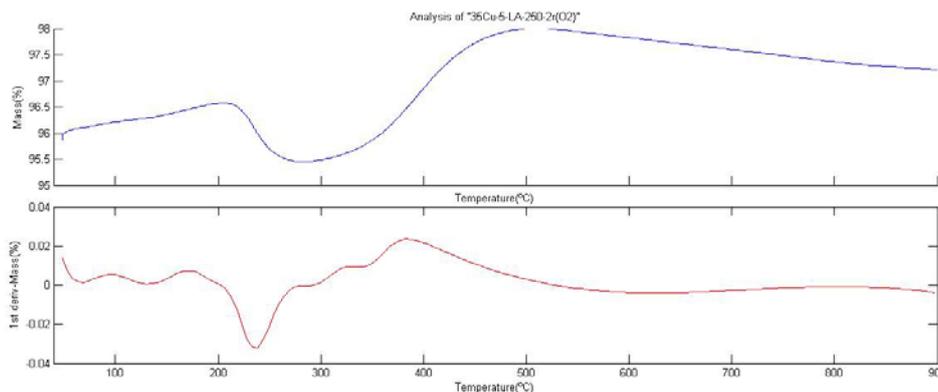


Figura 42: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Cu/Al₂O₃, realizado con LA durante 5 horas a 250°C, en atmosfera de O₂ hasta alcanzar los 900°C.

El catalizador monometálico de Cu en atmosfera de O₂ presenta un pico de desorción a 200°C debido a un/los producto/s de la reacción (LA y/o GVL) y un gran pico de aumento de peso alrededor de 400 °C debido a la oxidación de Cu metálico a CuO. A temperaturas más elevadas, a partir de los 400°C, hay una pérdida de peso provocado por la combustión del carbono depositado en la superficie del catalizador (El Doukkali, 2012). En el gráfico se observa que el porcentaje de coque depositado en el catalizador es inferior respecto al depositado sobre el catalizador de Ni. Además se observa que valor correspondiente al coque depositado es de aproximadamente 1.34% del peso total del catalizador.

Los resultados obtenidos del catalizador monometálico 23Ni-12Cu/Al₂O₃ se presentan en las siguientes Figuras 43 y 44.

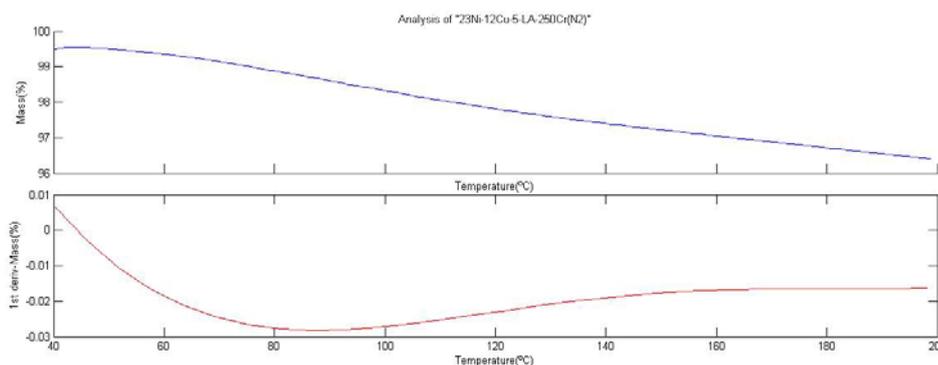


Figura 43: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃, realizado con LA durante 5 horas a 250°C, en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

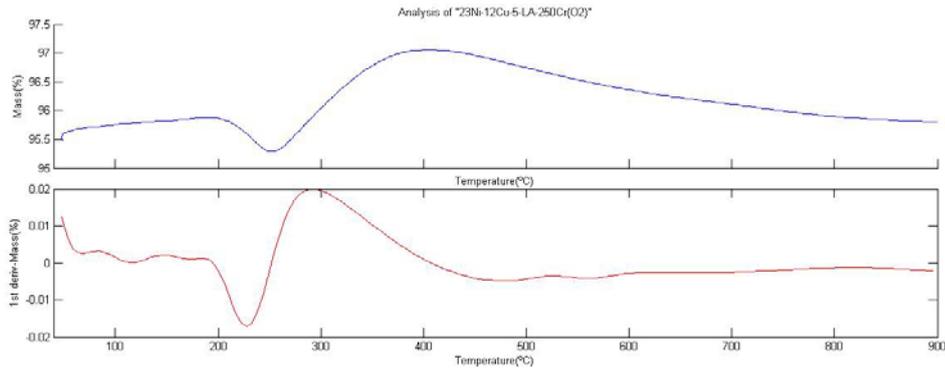


Figura 44: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃, realizado con LA durante 5 horas a 250°C, en atmosfera de O₂ hasta alcanzar los 900°C.

Por su parte, el catalizador bimetalico muestra un comportamiento intermedio al de los otros dos catalizadores. Se observa un pico más pronunciado de aumento de peso a 220°C que el del catalizador de Ni y un descenso mayor que el catalizador de Cu a 190°C. . Además se observa que valor correspondiente al coque depositado es de aproximadamente 1.02% del peso total del catalizador, inferior al monometalico de Ni debido a la presencia del Cu.

9.3.2 TPR

Basándose en los perfiles TPR mostradas se pueden extraer ciertas conclusiones acerca de la reducibilidad e interacción metal/soporte que tienen los catalizadores de Ni y Cu calcinados. Las curvas representadas pueden llegar a formar hasta tres picos.

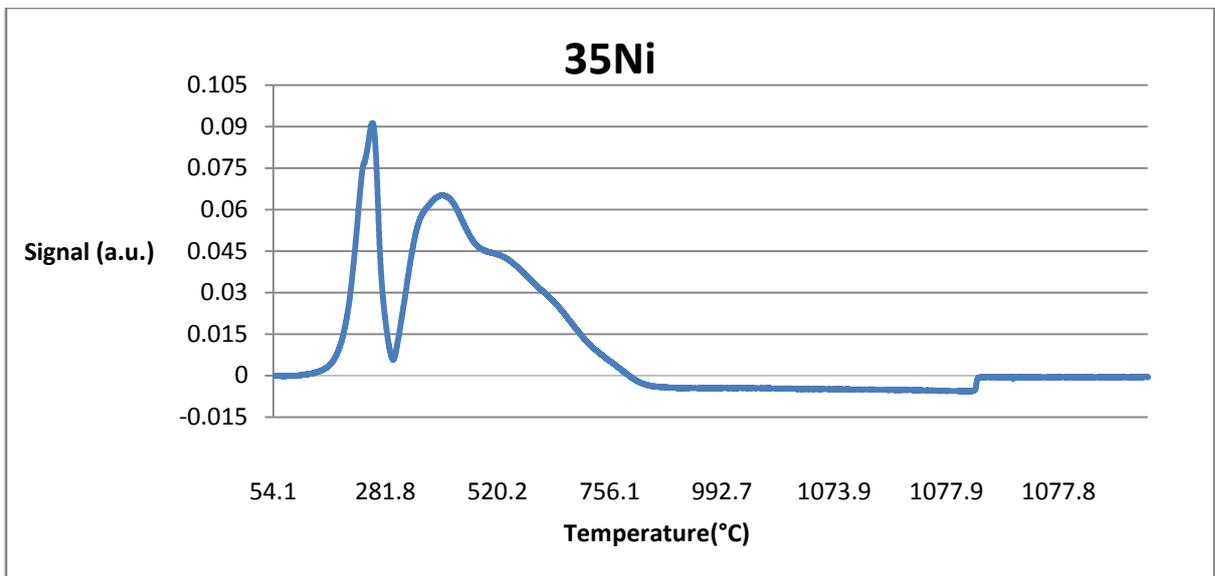


Figura 45: Señal recibida en el TPR del catalizador monometalico 35Ni/Al₂O₃ en función de la temperatura.

En el caso del catalizador 35 Ni/Al₂O₃ se pueden llegar a formar tres máximos en su recorrido.

- 1) El primero de ellos, situado entre los 180 y 310°C, corresponde a la señal máxima que provoca la reducción del óxido de Ni débilmente ligado al soporte obteniendo un valor de 0.084 a.u.
- 2) El pico intermedio (310-400°C) se origina por la reducción de los óxidos de Ni fuertemente anclados a la estructura del soporte.
- 3) El tercer pico, a temperaturas superiores a 460°C, responde a la reducción de compuestos tales como los aluminatos de Ni, que se forman a altas temperaturas de calcinación y tienen una interacción muy fuerte con el soporte.

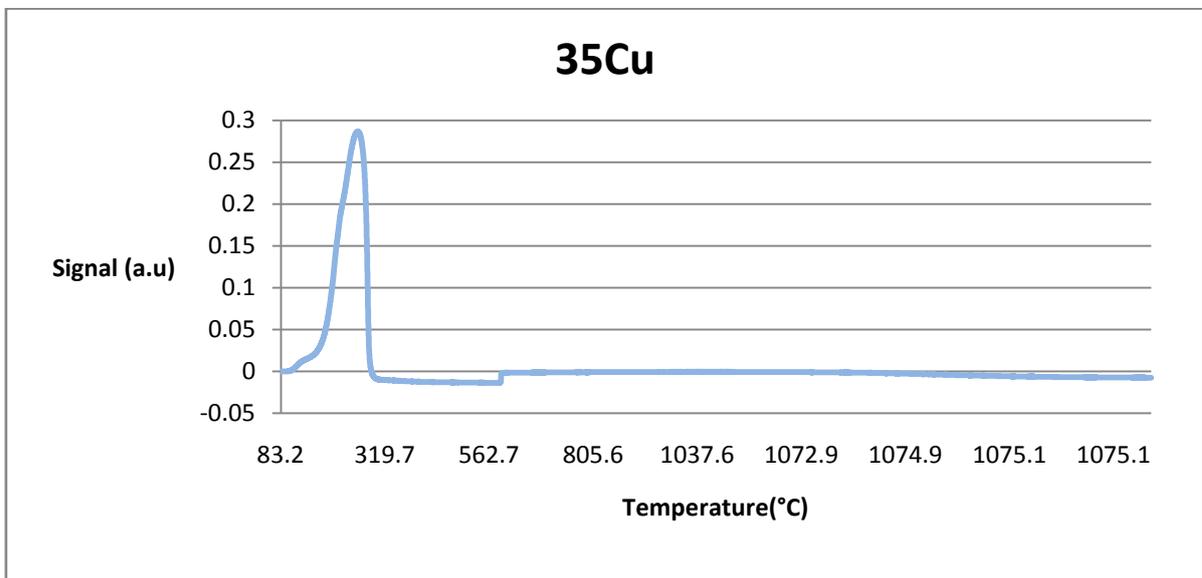


Figura 46: Señal recibida en el TPR del catalizador monometálico 35Cu/Al₂O₃ en función de la temperatura.

En el caso del catalizador 35 Cu/Al₂O₃ se forma un máximo, en su recorrido, entre los 83°C y 300°C correspondiendo al óxido de Cu débilmente ligado sobre el soporte. El valor de éste unico máximo tiene un valor de 0.268 a.u.

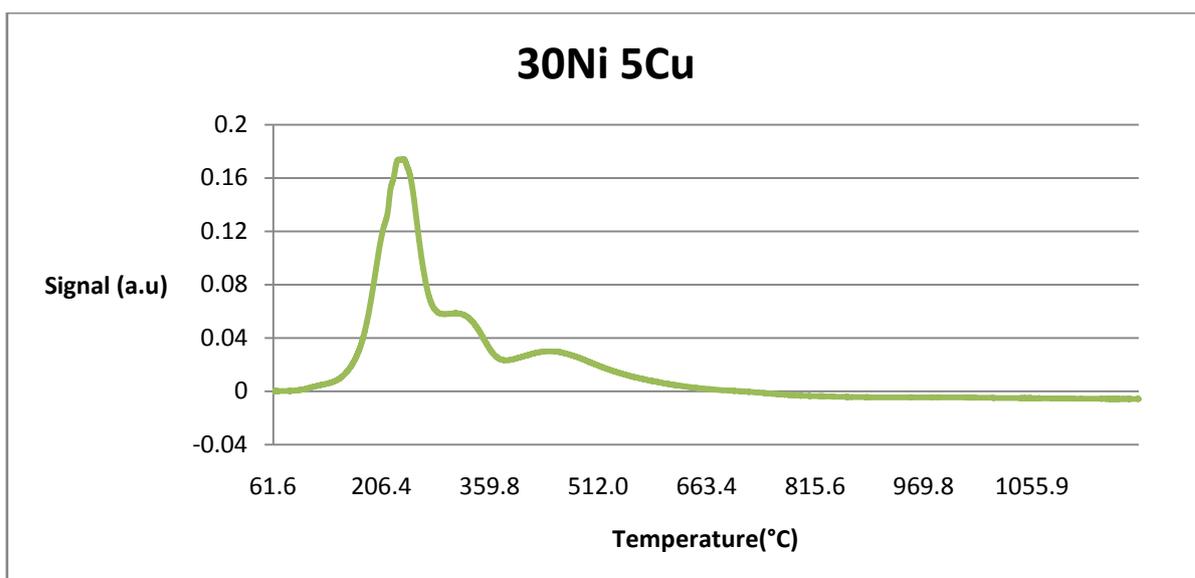


Figura 47: Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico 30Ni-5Cu/Al₂O₃ en función de la temperatura.

En el caso del catalizador 30Ni-5Cu/Al₂O₃ se pueden llegar a formar tres máximos en su recorrido.

- 1) El primero de ellos, situado entre los 93 y 274°C, corresponde a la señal máxima que provoca la reducción los óxidos débilmente ligados. Los óxidos de Cu comienzan a consumir hidrógeno a los 93°C interactuando con los óxidos de Ni (más abundantes y por lo tanto mayor consumo de hidrógeno) a los 153°C. El valor máximo debido a la aportación del Cu, respecto al monometálico aumenta hasta los 0.168 a.u.
- 2) Entre los 279 y 318°C la señal se mantiene constante debido a que la reducción de los óxidos de Cu finalizan hacia los 300°C. Además los óxidos de Ni débilmente anclados al ligando generan cada vez menor consumo de hidrógeno ,mientras que los de óxidos Ni fuertemente anclados comienzan a reducirse señal entre los 310-336°C.
- 3) El tercer pico, a temperaturas superiores a 460 °C, responde a la reducción de compuestos tales como los aluminatos de Ni, que se forman a altas temperaturas de calcinación y tienen una interacción muy fuerte con el soporte. En comparación con el catalizador monometálico de Ni éste máximo desciende su valor debido al efecto del Cu.

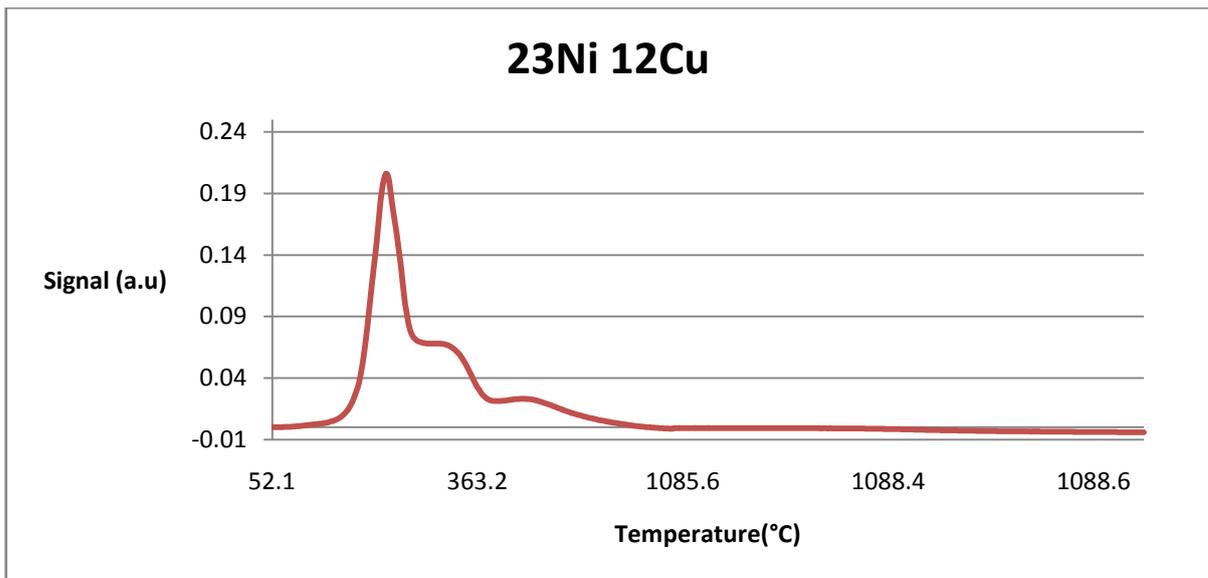


Figura 48: Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃ en función de la temperatura.

En el caso del catalizador 23Ni-12Cu/Al₂O₃ se pueden llegar a formar tres máximos en su recorrido.

- 1) El primero de ellos, situado entre los 93 y 274°C, corresponde a la reducción de los óxidos débilmente ligados. Los óxidos de Cu comienzan a reducirse a los 93°C y los óxidos de Ni (más abundantes y por lo tanto mayor señal) a los 153°C. El valor máximo debido a una mayor influencia del Cu, respecto al monometálico aumenta hasta los 0.208 a.u.
- 2) Entre los 279 y 318°C la señal se mantiene constante debido a que los óxidos del Cu finalizan hacia los 300°C. Además los óxidos de Ni débilmente anclados al ligando generan cada vez menor consumo de hidrógeno mientras que los de óxidos Ni fuertemente anclados comienzan a reducirse entre los 310-336°C.
- 3) El tercer pico, a temperaturas superiores a 460 °C, responde a compuestos tales como los aluminatos de Ni, que se forman a altas temperaturas de calcinación y tienen una interacción muy fuerte con el soporte. En comparación con el catalizador 30Ni-5Cu/Al₂O₃ éste máximo desciende su valor debido a la influencia del Cu.

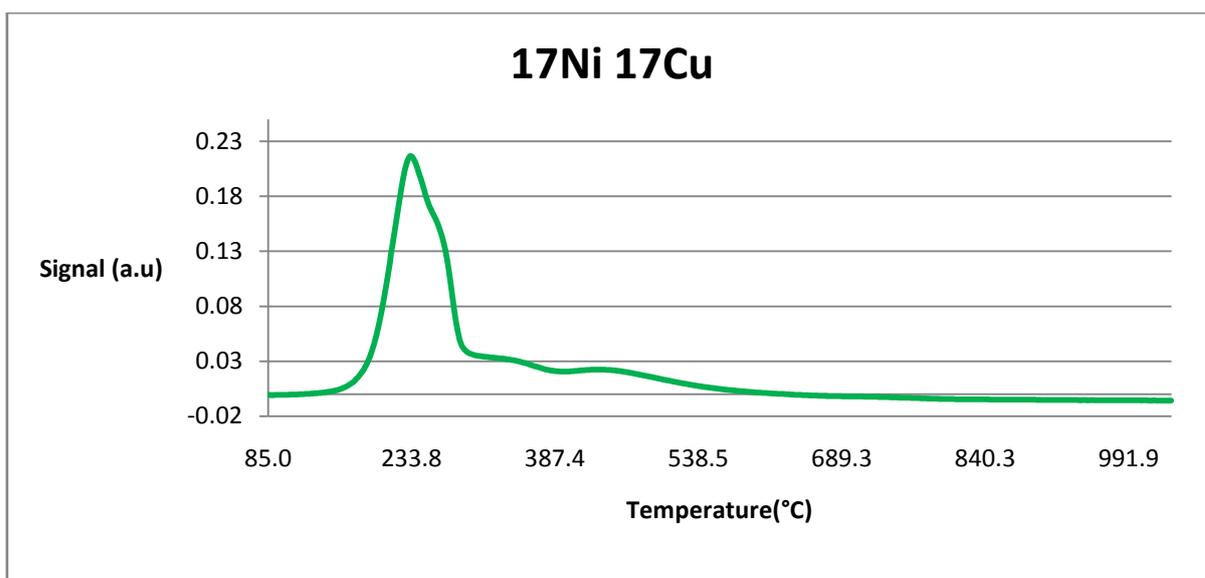


Figura 49: : Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico 17Ni-17Cu/Al₂O₃ en función de la temperatura.

En el caso del catalizador 17Ni-17Cu/Al₂O₃ se pueden llegar a formar tres máximos en su recorrido.

1) El primero de ellos, situado entre los 93 y 274°C, corresponde a la reducción de los óxidos débilmente ligados. Los óxidos de Cu comienzan a reducirse a los 93°C y los óxidos de Ni (más abundantes y por lo tanto mayor señal) a los 153°C. El valor máximo debido a una mayor influencia del Cu, respecto al monometálico, aumenta hasta los 0.212 a.u.

2) Entre los 279 y 318°C la señal se mantiene constante debido a que los óxidos de Cu a los 300°C. Además los óxidos de Ni débilmente anclados al ligando generan cada vez menor consumo de hidrógeno mientras que los de óxidos Ni fuertemente anclados comienzan a consumir hidrógeno entre los 310-336°C. Se observa que este máximo debido al menor porcentaje de Ni en el catalizador la cantidad de óxidos fuerte anclados al ligando es también menor y por ello la señal tienden a desaparecer, así como la cantidad de aluminatos de Ni (tercer máximo).

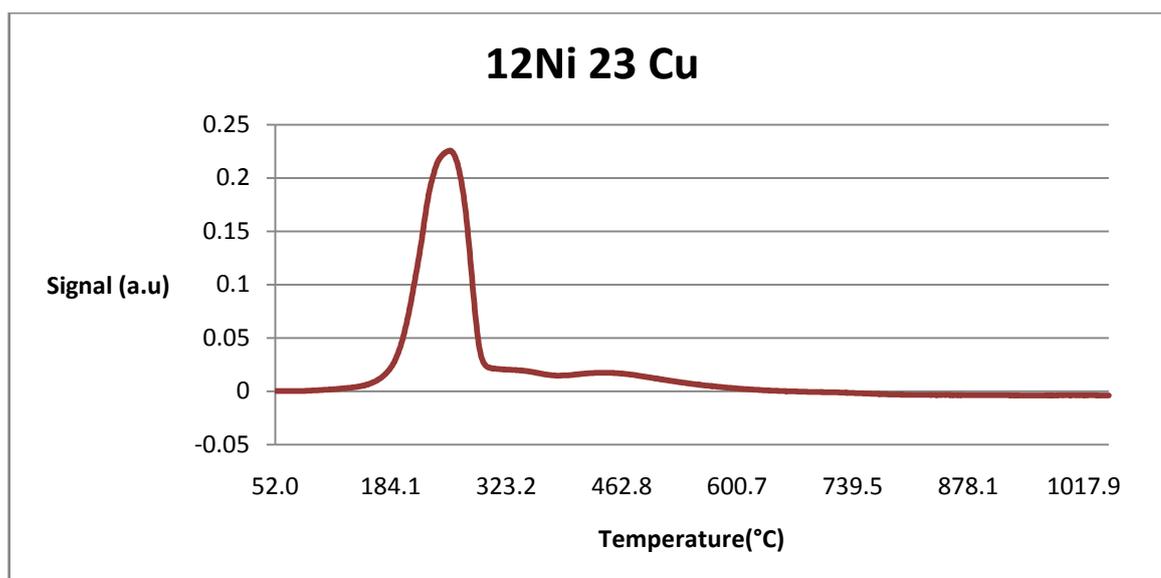


Figura 50: Señal recibida en el TPR del catalizador bimetalico 12Ni-23Cu/Al₂O₃ en función de la temperatura.

En el caso del catalizador 17Ni-17Cu/Al₂O₃ se pueden llegar a formar dos máximos en su recorrido.

- 1) El primero de ellos, situado entre los 93 y 300°C, corresponde a la reducción de los óxidos débilmente ligados. Los óxidos de Cu comienzan a dar señal a los 110°C y los pocos óxidos de Ni. El valor máximo debido a una mayor influencia del Cu, respecto al monometálico aumenta hasta los 0.222 a.u.
- 2) El segundo máximo corresponde a la mínima cantidad de aluminatos de Ni que se hayan podido formar.

9.3.3 XRD

A continuación se determina la estructura cristalina de los catalizadores mediante la difracción de rayos X. Como ya se mencionó en el apartado de caracterización del catalizador, por medio de dicha técnica es posible determinar todas las fases cristalinas presentes en una muestra de manera directa, comparando el difractograma de rayos X de dicha muestra con los difractogramas de patrones de composición y estructuras conocidas. Para ello, se basa en la ley de Bragg que define el ángulo de difracción en función de la longitud de onda incidente y las dimensiones de la celda cristalográfica de cada elemento, debido a que cada uno de estos tienen un perfil diferente que permite identificarlos. La ecuación de Scherrer permite estimar dimensiones promedio de los cristales en base a la anchura a media altura del pico más intenso de la fase. En la Figura 51 se recogen los resultados obtenidos la intensidad (a.u) frente al ángulo incidente (2θ).

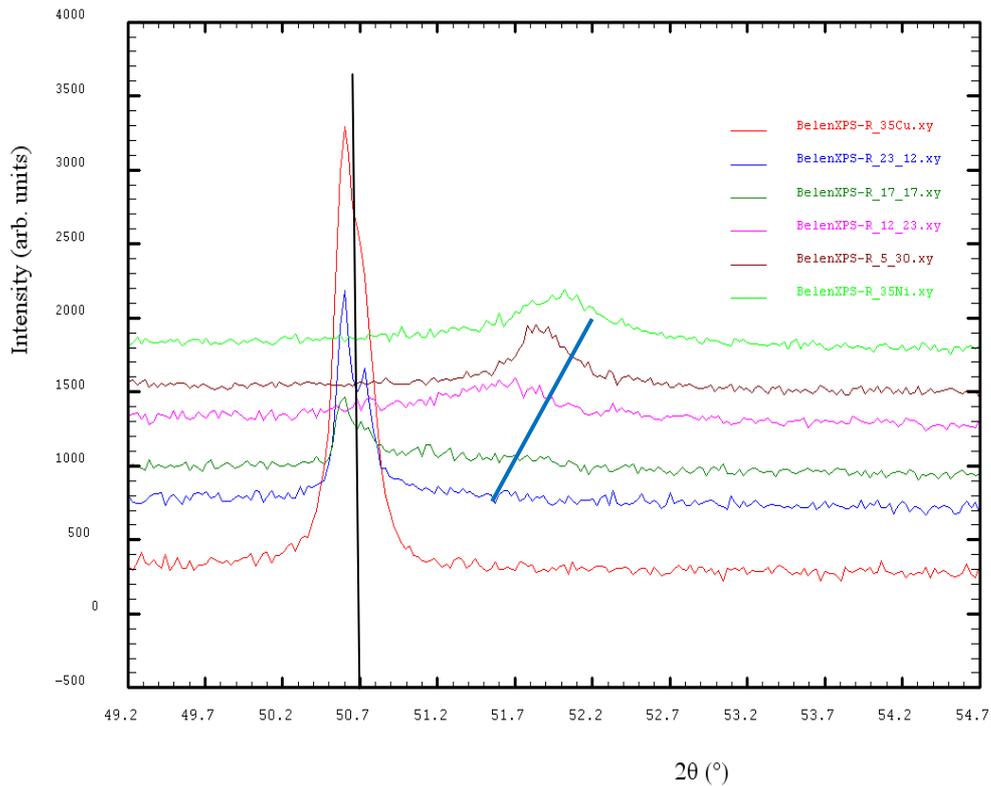


Figura 51: Intensidad (a.u) frente a ángulo incidente ($2\theta(^{\circ})$) para los diferentes catalizadores.

En la Figura 51 se observa que para los cristales de Cu los máximos de difracción están centrados en la misma posición (línea negra), $50,600^{\circ}$ como se puede observar en la Tabla N, por lo tanto, se puede indicar una ausencia de migración de los cristales de Ni a los de Cu. No obstante se observa una evolución continua de la reflexión a posiciones angulares menores (línea azul) lo que indica un aumento progresivo de los parámetros de red consecuencia de la incorporación de Cu en la estructura de los cristales de Ni. (Larrañaga, 2015).

Tabla 6: Resumen de los datos recogidos en la caracterización por el método XRD.

| No. | Element | B obs. [°2Th] | B std. [°2Th] | Peak pos. [°2Th] | B struct. [°2Th] | Crystallite size [nm] |
|-----------|---------|---------------|---------------|------------------|------------------|-----------------------|
| 35Cu | Cu | 0.156 | 0.1 | 50,601 | 0.056 | ~150 |
| 23Cu-12Ni | Cu | 0.101 | 0.1 | 50,600 | 0.001 | > Maximum |
| 17Cu-17Ni | Cu | 0.107 | 0.1 | 50,595 | 0.007 | > Maximum |
| | Ni | 1,338 | 0.1 | 51,134 | 1,238 | ~10 |
| 12Cu-23Ni | Cu | 0.101 | 0.1 | 50,763 | 0.001 | > Maximum |
| | Ni | 0.838 | 0.1 | 51,536 | 0.738 | ~10 |
| 5Cu-30Ni | Ni | 0.305 | 0.1 | 51,830 | 0.205 | ~40 |
| 35Ni | Ni | 0.671 | 0.1 | 51,933 | 0.571 | ~20 |

En definitiva se observa la no modificación de los cristales de Cu en los catalizadores intermedios donde el Cu tiene mayor porcentaje, esto se debe al tamaño de los mismos. Estos cristales son relativamente grandes, >200nm y por ello, su área superficial específica es muy pequeña en comparación con los cristales de Ni de 10nm con áreas superficiales mucho mayores y por lo tanto éstos últimos son una fase mucho más reactiva.

9.3.4 SEM/TEM

Para comprobar la distribución de tamaño de los elementos metálicos, Ni y Cu, se decide realizar ensayos TEM y SEM con algunos catalizadores. Como se mencionó en la literatura, la microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra. Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Siendo los electrones retrodispersados y secundarios los que se utilizan comúnmente para la obtención de la imagen en el microscopio electrónico.

En el análisis TEM, se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente condensador. Los rayos paralelos así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial.

Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra (Medellín Rivera, 2010).

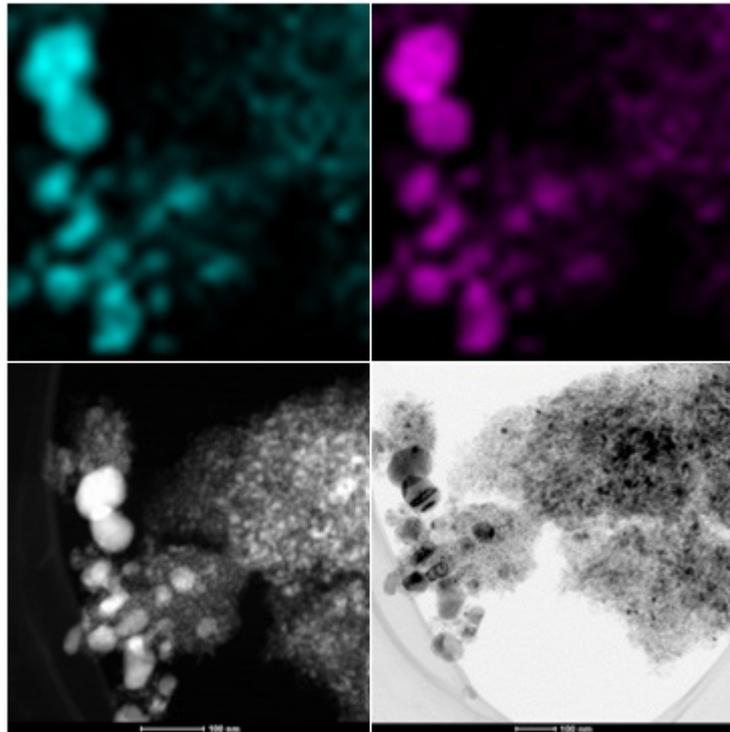


Figura 52: SEM del catalizador 23Ni-12Cu/Al₂O₃.Cu (arriba a la izquierda) y Ni (arriba a la derecha) barrido (abajo a la izquierda) y TEM (abajo a la derecha). (Martinez, 2015)

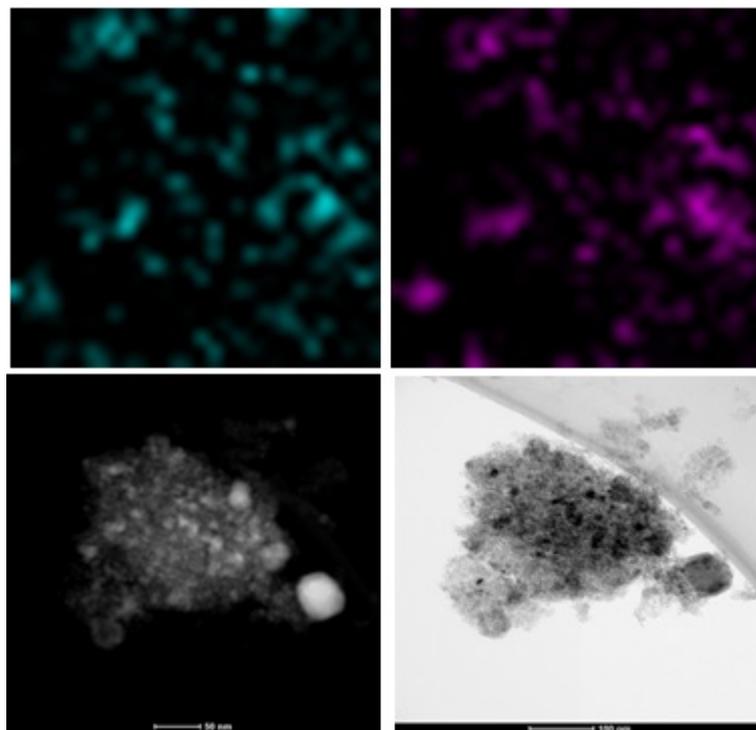


Figura 53: SEM del catalizador 17Ni-17Cu/Al₂O₃.Cu (arriba a la izquierda) y Ni (arriba a la derecha) barrido (abajo a la izquierda) y TEM (abajo a la derecha). (Martinez, 2015)

En las Figuras 52 y 53 se puede observar que las fases de Ni presentan una distribución de tamaño muy amplio (puntos más grandes y color más negro en la Imagen TEM). Sin embargo las fases de Cu son bastante más pequeñas y homogéneas (puntos más pequeños y negros. Por otra parte, donde no hay mezcla de NiCu no se puede diferenciar debido a su tamaño y morfología. (Martinez, 2015).

9.3.5 BET

Por último, en la Tabla 5 se ofrecen varios datos relativos a la caracterización física de los diferentes catalizadores calcinados a 300 °C y de la alúmina comercial. Reparando los datos de la superficie específica, se aprecia una reducción de dicho parámetro provocado por la impregnación metálica, disminuyendo el valor del soporte de alúmina. También se reducen el volumen de poro (a más de la mitad exceptuando para el Cu) y el radio medio de poro, lo cual sugiere que el Ni se deposita preferentemente en los poros del soporte de alúmina, en vez de en su superficie exterior.

Tabla 7:Caracterización física de los diferentes catalizadores.

| Compuesto | Superficie específica (m ² /g) | Volumen del poro(cm ³ /g) | Radio medio de poro (nm) |
|--|---|--------------------------------------|--------------------------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 227.2 | 0.807 | 6.8 |
| 35Cu/Al ₂ O ₃ | 152.9 | 0.58 | 7.55 |
| 30Cu-5Ni/Al ₂ O ₃ | 168.5 | 0.219 | 2.63 |
| 23Cu-12Cu/Al ₂ O ₃ | 178.3 | 0.213 | 2.41 |
| 17Cu-17Ni/Al ₂ O ₃ | 159.4 | 0.241 | 3.07 |
| 23Ni-12Cu/Al ₂ O ₃ | 203.8 | 0.326 | 2.79 |
| 35Ni/Al ₂ O ₃ | 146.9 | 0.35 | 4.64 |

10 Pliego de Condiciones Técnicas

10.1 Objetivo

El presente Pliego de Condiciones, tiene como objetivo fijar las condiciones técnicas, de normativa y de seguridad que serán de obligado cumplimiento durante la ejecución del proyecto,

En la memoria queda recogido que el objetivo del presente proyecto es el estudio del efecto combinado del soporte y la fase metálica de catalizadores para la hidrogenólisis de LA a MTHF. Además, se procederá a la caracterización física de estos catalizadores mediante las técnicas y equipos mencionados en la memoria.

Para finalizar, una vez analizados los resultados de caracterización y actividad se decide ha de seleccionar el catalizador más prometedor. Como en cualquier proyecto de investigación las condiciones de los ensayos deben estar fijadas. El procedimiento a seguir en los ensayos que conforman el proyecto y la información referente a los equipos e instrumentos empleados, vienen recogidos en la memoria.

10.2 Formación Personal

La formación del personal consiste en tomar conocimiento de los conceptos teóricos básicos que van a necesitar y habituarse a los equipos que deben manejar. Los conceptos teóricos en los que se basa dicho plan son los que se recogen a continuación:

- Las propiedades físico-químicas de los compuestos que intervienen a lo largo del proceso y sus peligros (LA, GVL, MTHF, THF, HF, H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₂, Cu(NO₃)₂·5/2H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, C₃H₈O, NH₃).
- Las reacciones principales que tienen lugar en la instalación: 2 etapas de hidrogenólisis, cada una con una hidrogenación y una deshidratación.
- Manejo de instrumentación básica de un laboratorio químico.
- Manejo de equipos, instrumentos, válvulas, bombonas, sistemas de protección individual, etc.
- El técnico instalador del proyecto debe contar con formación básica sobre:
 - Montaje de las instalaciones para los correspondientes ensayos
 - Puesta en marcha, control y mantenimiento de los equipos.
 - Conocimientos sobre válvulas, bombas, elementos de conexión, motor de agitador etc.

10.3 Normativa de Obligado Cumplimiento

En todo cuanto no esté expresamente previsto en el presente Pliego, serán de aplicación las prescripciones contenidas en los Reglamentos, Instrucciones, Pliegos y Normas reseñadas a continuación:

- Ordenanza general de Seguridad e Higiene en el Trabajo (O.M. de 9.3.71) (B.O.E. 16.3.71).
- Plan Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (O.M. de 9.3.71) (B.O.E. 11.3.71).
- Comités de Seguridad e Higiene en el Trabajo (Decreto 432/71, 11.3.71) (B.O.E. 16.3.71).
- Reglamento de los Servicios Médicos de Empresa (O.M. de 21.11.59) (B.O.E. 27.11.59).
- Homologación de Medios de Protección Personal de los Trabajadores (O.M. de 17.5.74) (B.O.E. 29.5.74).
- Reglamento Electrotécnico de Baja Tensión (O.M. de 20.9.73) (B.O.E. 9.10.73).
- Estatuto de los trabajadores.
- Recomendaciones y Normas de la Comisión Electrotécnica Internacional (C.E.I.).
- Normas INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas") de la comisión 16 sobre pinturas, barnices, etc.
- Recomendaciones y normas de la Organización Internacional de Normalización (I.S.O.).
- Reglamento General de Contratación del Estado. (Decreto 341011975 de 25.11.75).
- Instrucciones del Instituto Nacional de Racionalización y Normalización (Normas U.N.E.).
- En general, cuantas prescripciones figuran en los reglamentos, normas e instrucciones oficiales que guarden relación con obras del presente Proyecto, o con sus instalaciones complementarias, o con los trabajos necesarios para realizarlas.

Debe señalarse también que cuando exista alguna diferencia, contradicción o incompatibilidad entre algún concepto señalado expresamente en este Pliego de Condiciones y el mismo concepto señalado en alguna o algunas de las disposiciones generales antes relacionadas, prevalecerá lo dispuesto en aquél. Así mismo, en el caso en que se presenten discrepancias entre algunas condiciones impuestas en las normas señaladas se sobreentenderá que es válida la más restrictiva.

10.4 Medidas de Seguridad

En este apartado se disponen las normas básicas de seguridad, así como los Equipos de Protección Individual necesarios para la correcta y segura realización de la parte experimental del proyecto:

- Uso obligatorio de bata, guantes y gafas de protección en las instalaciones del laboratorio. También es indispensable el uso de pantalón largo y calzado cerrado.
- En operaciones de molienda y tamizado, es necesario el empleo de mascarilla antipartículas.
- Uso obligatorio de máscara de gases y campana extractora al manipular compuestos volátiles.
- Uso indispensable de guantes de goma largos, máscara de gases y campana extractora al manipular HF.
- Los ensayos de actividad y la calcinación/reducción de los catalizadores deben realizarse en campana extractora.
- Para la introducción/extracción de objetos a/de las estufas, es necesario emplear guantes calorífugos.
- En cuanto a la manipulación de gases a presión hay que considerar los siguientes aspectos:
 - Antes de manipular cualquier línea de gases hay que comprobar el gas que circula y la presión que hay en la línea. En el caso de soltar una conexión, hay que evacuar previamente la línea de acuerdo al gas de que se trate.
 - Al hacer u operar una conducción de gases comprobar si hay fugas (con agua y jabón) por seguridad y economía de gases.
 - Cuando haya que trasladar botellas de alta presión debe usarse un carro acondicionado para ello y desconectar el manorreductor si lo tuviera. Además, éstas deben estar siempre sujetas mediante cinchas a elementos fijos (mesas, estructuras, etc.) y en armarios de gases cuando sea posible.
 - Nunca ha de abrirse una botella que no esté conectada a una conducción y/o una válvula con manorreductor.
 - Antes de abrir el manorreductor hay que abrir la botella, intentando no ubicarse en frente de la misma.
 - En líneas de gases de baja presión, hay que comprobar que las válvulas de toma del laboratorio y llave de paso al manorreductor estén abiertas.
 - Bajo ningún concepto se pueden superar los 10 bar en una línea de gases de baja presión.

- Las botellas que contienen gases peligrosos (H_2 , CO, H_2S ...) deben ser manipuladas en campana.

11 Conclusiones

De acuerdo con lo expuesto a lo largo del presente documento se puede concluir que éste es un proyecto interesante debido a la investigación y recopilación bibliográfica previas de los aspectos más relevantes de la biomasa lignocelulósica y de las tecnologías existentes para su procesamiento, así como por los estudios previos en cuanto a la conversión de LA y GVL a MTHF.

La obtención de MTHF podría aportar beneficios sociales porque la biomasa lignocelulósica utilizada como materia prima es un recurso renovable que no participa en los mercados alimentarios. Además, el MTHF es un producto menos contaminante que el petróleo, lo que significa beneficios económicos y medioambientales.

En cuanto a la ejecución del proyecto se comprueba que es viable por disponer de los medios materiales para su ejecución en cuanto a procedimientos y equipos se refiere, comprobándose el funcionamiento de todos ellos en los ensayos realizados con los diferentes catalizadores y condiciones. Por ello el presupuesto se ha mantenido inalterado durante la realización del proyecto. Así mismo, se han realizado todas las tareas del proyecto con las fechas programadas, exceptuando la redacción y entrega del proyecto respecto a los documentos anteriormente presentados (Estudio de Viabilidad y Anteproyecto).

En cuanto a la parte técnica se refiere, se han definido varios de los parámetros más significativos para analizar el comportamiento de los catalizadores en la reacción. A pesar de no haber logrado unos rendimientos muy elevados a MTHF, los catalizadores utilizados demuestran su valía respecto a materiales más caros como el Pt. En este sentido se comprueba que la búsqueda de la optimización del proceso pasa por variar los porcentajes en masa del Ni y Cu, además de las condiciones de reacción en cuanto a temperatura, presión de hidrógeno y tiempo se refiere. Se comprueba que aumentar el valor de estas variables supone un mejor rendimiento para la obtención de MTHF, por lo que también sería interesante el estudio en un reactor PBR en continuo, si se plantea el desarrollo de proceso a escala real. Además, si se considera también la GVL que se obtiene como subproducto, los resultados del proyecto son positivos. La GVL es un compuesto orgánico muy valorado como disolvente y como aditivo en el campo de la perfumería.

Por otra parte, los ensayos realizados han revelado nuevos datos que ayudan a la comprensión del mecanismo de reacción estudiado, no solamente en cuanto ensayos de producción de MTHF se refiere, sino también en cuanto a la caracterización de los catalizadores.

12 Fuentes de información

Abdelrahman, Y. L.-L. (2015). *Toward rational design of stable, supported metal catalysts*.

Alison, M., & Sujatha, R. (2013). Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. *ELSVIER* , 114-122.

Alonso, D., & Bond, J. a. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 12 , 1493-1513.

Alonso, D., & Wettstein, S. a. (2013). Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry* , 584.

Alonso, D., Bond, J., & and Dumesic, J. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* , 1493-1513.

ALONSO, D., BOND, J., & and DUMESIC, J. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* , 1493-1513.

Alonso, R. D., Kozarek, W., & Wharton, A. (1981). *Oil Chem. Soc.* 58 , 215.

Al-Shaall, M., & Wright, W. a. (2012). Exploring the ruthenium catalysed synthesis of [gamma]-valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions. *Green Chemistry*, 14 , 1260.

Andrés, C. D. (2013). *ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN CIRCONIA PARA LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO*. Chile.

Antonucci, V., Coleman, J., Ferry, J., Johson, N., Mathe, M., & Scott, J. a. (2011). *Toxicological Assessment of 2-Methyltetrahydrofuran and Cyclopentyl Methyl Ether in Support of Their Use in Pharmaceutical Chemical Process Development*. American Chemical Society.

Ayoub, P. a. (2008). *Process for converting levulinic acid into pentanoic acid*. Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Neth.

Bozell, J., & Petersen, G. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry*, 12 , 539-554.

Camara, E. S. (2013). Transporte y Difusión de Contaminantes en la Atmósfera: Fundamentos Físicos. *Dispersión de contaminantes en la atmósfera* . , 62.

- Carmen Ortiz-Cervantes, J. J. (2013). Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using ruthenium nanoparticles. *Sciencedirect* , 124-128.
- Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management* 51 , 1412-1421.
- Christian, R., & Brown, H. a. (1947). Derivatives of γ -valerolactone, 1,4-pentanediol, and 1,4-di-(b-cyanoethoxy)-pentane. *Journal of American Chemical Society*, 69 , 1961-1963.
- Corro, O. A. (2014). *Estudio Termodinámico y Cinético de la Conversión Catalítica DE Ácido Levulínico en 2 Metiltetrahidrofurano*. Bilbao.
- CosmoBio, S. (s.f.). Recuperado el 15 de Diciembre de 2014, de http://www.cosmobio.com.ar/representadas/ethos_onene003.jpg
- David R, J., Henry H, W., Aimee E, C., & Constantine, S. (2011). Incorporating uncertainty analysis into life cycle estimates of greenhouse gas emissions from biomass production. *ELSEVIER* , 2619-2625.
- de Souza, R., Mirandaa, L. S., & Luque, R. (2014). *Bio(chemo)technological strategies for biomass conversion into bioethanol and key carboxylic acids*. Green Chemistry.
- Demirbas, A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy* , 17-28.
- Dömötöröva, M., & Matisová, E. (2008). Fast gas chromatography for pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A*. 1207 , 1-16.
- Du, X., Bi, Q., Liu, Y., Cao, Y., & He, H. a. (2012). Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ -valerolactone into 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran. *Green Chemistry*, 14 , 935.
- Dunlop, A. a. (1957). Process for preparing gamma-valerolactone.
- El Doukkali, I. (2012). *Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts*.
- Elliot, D. a. (1999). *Hydrogenated 5-carbon compound and method of making*. USA: Battelle Memorial Institute.
- Energy Efficiency and Renewable Energy(EERE), U. D. (19 de Junio de 2007). *Biomass Program: Biomass Basic*. Recuperado el 18 de Noviembre de 2014, de http://www1.eere.energy.gov/biomass/biomass_basics.html

Energy, S. I. (Diciembre de 2011). *U.S Energy Information Administration*. Recuperado el 17 de Noviembre de 2014, de <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=80&aid=1&cid=regions&syid=2006&eyid=2011&unit=TBDP>

Energy, U. D. (1999). *Alternative Fuel Transportation Progame; P-Series Fuels; Final Rule*. In: Washington, NW: U.S: Government Printing Office.

Fagan, Wijesundera, Watkins, & Chromatogr. (2004). A 1054.

Fiorentino, G., Ripa, M., Mellino, S., Fahd, S., & Ulgiati, S. (2014). Life cycle assessment of Brassica carinata biomass conversion to bioenergy and platform chemicals. *Journal of Cleaner Production* , 174-187.

Fitzpatrick, S. (1990,1997). *Patente nº 4.897.497*. U.S.A.

Fogler, H. (2008). *Elementos de ingeniería de la reacciones químicas*. México: Pearson.

Freedman, B., Kwolek, W., & Pride, E. (1986). *Oil Chem. Soc.* 63.

Galleti, A., Antonetti, C., & De Luise, V. a. (2012). A sustainable process for the production of [gamma]-valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Green Chemistry*, 14 , 688-694.

Gandarias, A. F. (2012). *Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol*.

Gong, Y., & Lin, L. a. (2011). Catalytic hydrogenation and oxidation of biomass-derived levulinic acid. *Bioresources*, 6 , 686.

GSK. (2010). *SSG-MC-02*.

Haan, R., & Lange, J. P. (2007). *Hydrogenation process for the conversion of a carboxylic acid or an ester having a carbonyl group*. USA: Shell Oil Company.

Hammond, E., & Chrom, J. (1987). 397.

Hayes, D. (2009). An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today* , 138-151.

Hengne, A. a. (2012). Cu-ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to [gamma]-valerolactone. *Green Chemistry*, 14 , 1064.

- IPCC. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom .*
- Jeong, G.-T. (2014). Production of levulinic acid from glucosa mine by dilute-acid. *ELSEVIER* , 77-83.
- Jeong, G.-T. (2014). Production of levulinic acid from glucosa mine by dilute-acid catalyzed hydrothermal process. *Industrial Crops and Products* , 77-83.
- Kamm, B., Gerhardt, M., & Dautzenberg, G. (2013). Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid and Formic Acid-Based Fuel Components. En S. L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis* (págs. 91-113). Elsevier.
- Kluson, P. a. (1995). Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. . *Applied Catalysis A: General*, 128 , 13-31.
- Lange, J. (2009). *Process for converting levulinic acid into pentanoic acid.*
- Lange, J., Price, R., Ayoub, P., Louis, J., Petru, L., & Clarke, L. a. (2010). Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels. *Angewandte Chemie International Edition*, 49 , 4479-4483.
- Larrañaga. (2015). *Muestras Ni/Cu.* Leioa: SGIKER.
- Lledó, G. G. (2003). *APLICACIÓN DE LAS MICROONDAS A LA DESOLVATACIÓN DE DISOLUCIONES ORGÁNICAS EN ICP-AES.* Alicante.
- Lopez-Uriónabarrenechea, A., de Marco, I., Caballero, B., Laresgoiti, M., & Adrados, A. (2012). Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal and Analytical and Applied Pyrolysis* , 54-62.
- Lowell, S. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* Springer.
- Luo, W., Deka, U., Beale, A., Van Eck, E., & Bruijnincx, P. a. (2013). Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. *Journal of Catalysis* 301 , 175-186.
- Manzer, L. (2002). *Patente nº 02/074760 A1.* USA.
- Manzer, L. (2003). *Patente nº 6617464 B2.* USA.

- Manzer, L. (2004). Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer. *Applied Catalysis A: General*, 272 , 249-256.
- Martinez. (2015). *Análisis SEM&TEM*. Leioa: SGIKER.
- Mascal, M., & Nikitin, E. (2008). Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel. *Chevron Technology* , 8042-8044.
- Mascal, M., & Nikitin, E. B. (2010). Co-processing of Carbohydrates and Lipids in Oil Crops To Produce a Hybrid Biodiesel. *Energy Fuel* , 2170-2171.
- Mascal, M., & Nikitin, E. B. (2009). Dramatic Advancements in the Saccharide to 5-(Chloromethyl)furfural. *ChemSusChem* , 859-861.
- Mascal, M., & Nikitin, E. B. (2009). Dramatic Advancements in the Saccharide to 5-(Chloromethyl)furfural. Conversion Reaction. *ChemSusChem* , 859-861.
- Medellín Rivera, B. L. (2010). "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Ge SOPORTADOS EN Al₂O₃. EFECTO DE LA ADICIÓN DE CERIO Y LANTANO AL SOPORTE. Mexico.D.F.
- Navazo, M. C. (2013). Química De La Contaminación Atmosferica., (pág. 73).
- NAVAZO, M. C. (2013). Química De La Contaminación Atmosferica., (pág. 73).
- Obregón, I., Corro, E., Izquierdo, U., Requies, J., & L. Arias, P. (2014). Levulinic acid hydrogenolysis on Al₂O₃-based Ni-Cu bimetallic catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* 35 , 656–662.
- Paul, S. (2001). *Alternative fuel*.
- Penn A Kem, L. (2011). *Ficha de Datos de seguridad: 2-Metiltetrahidrofurano*. Recuperado el 28 de Noviembre de 2014, de http://www.pennakem.com/pdfs/OTHER/96-47-9_Methyltetrahydrofuran_2011%20SDS_Spa.pdf
- Piotr, K., Katsumi, K., Artur P, T., Hideki, T., Hirofumi, i. K., & Piotr A, G. (2005). New approach to determination of surface heterogeneity of adsorbents and catalysts from the temperature programmed desorption (TPD) technique. *Journal of Colloid and Interface Science* 291 , 334-344.
- Raml, N. A., & Amin, N. A. (2014). Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production. *ELSEVIER* , 490-498.

Ramli, N. A., & Amin, N. A. (2014). Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production. *Fuel Processing Technology* , 490-498.

Rodríguez-Castillo, Castillo-Mares, García-Alamilla, Silva-Rodrigo, Sandoval-Robles, & Robles-Andrade. (2006). PRELIMINARY STUDY OF THE ACID PROPERTIES OF A KAOLIN TREATED. *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA Vol. 5, No.3* , 329-334.

Ross, J. (2012). *Heterogeneous Catalysis*. Amsterdam: Elsevier.

Ross, J. R. (2011). Heterogenous Catalyst. Elsevier.

Rubinson, & Rubinson. (2001). *Análisis instrumental*. Madrid: Pearson.

Sacristán, F. R. (2005). *Las 5S. Orden y limpieza en el puesto de trabajo*. Madrid: FC Editorial.

Serrano-Ruiz, & Dumesic. (2011). Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy & Environmental Science* , 88.

SERRANO-RUIZ, & DUMESIC. (2011). Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy & Environmental Science* , 88.

Serrano-Ruiz, J., & West, R. a. (2010). Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1 , 79-100.

Serrano-Ruiz, J., Pineda, A., Balu, A., Luque, R., Campelo, J., & Romero, A. a.-F. (2012). Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels. *Catalysis Today*, 195 , 162-168.

Services, N. J. (2006). *Hoja informativa sobre sustancias peligrosas: 2-Metiltetrahidrofurano*. Recuperado el 29 de Noviembre de 2014, de <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1294sp.pdf>

Sims, R., & Taylor, M. (2008). *From First to Second Generation Biofuels Technologies*. Paris: IEA Bioenergy.

Statistics, I. E. (Diciembre de 2014). *U.S Energy Information Administration*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2014, de

<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=80&aid=1&cid=regions&syid=2006&eyid=2011&unit=TBPD#>

Tans, P. (Octubre de 2014). *NASA (Global Climate Change)*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2014, de <http://climate.nasa.gov/>

Timokhin, B., & Baransky, V. a. (1999). Levulinic acid in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, 68 , 73-84.

Toledo, M. (s.f.). Recuperado el 16 de Diciembre de 2014, de http://lasbalanzas.com/images/P/ABS-Balanza_Analitica_Mettler-Toledo_p.jpg

Upare, L. H. (2011). *Direct Hydrocyclization of Biomass-Derived Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran over Nanocomposite Copper/Silica Catalysts*.

Upare, P., Lee, J., Hwang, Y., Hwang, D. L., Halligudi, S., & Hwang, J. a. (2011). Direct Hydrocyclization of Biomass-Derived Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran over Nanocomposite Copper/Silica Catalysts. *ChemSusChem*, 4 , 1749-1752.

Wang, S., Jaenickes, S., & Chuah, G.-K. (2014). Zirconium-Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to valerolactone. *RSCA* , 13481-9.

Weissermel, A. (1981). *Química Orgánica Industrial*. Editorial Reverte S.A.

Yan, K. L. (2013). A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. *RSC Advances*, 3 , 3853-3856.

Yan, K., Liao, J., & Wu, X. a. (2013). A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. *RSC Advances*, 3 , 3853-3856.

Yang, Y., Gao, G., X, Z., & Li, F. (2014). Facile fabrication of composition-tuned Ru-Ni bimetallics involved mesoporous carbon for Levulinic Acid hydrogenation. *ACS Catal* , 1419-25.

Zhou, C., Xia, X., Lin, C., & Tong, D. a. (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, 40(11) , 5588.

13 Anexo

Tabla 8: Compuestos a utilizar en el proyecto

| Compuesto | Pm. (g/mol) | Pureza(%) | g/recipiente | mL/recipiente | Precio (€) | Empresa |
|--------------------------------|-------------|-----------|--------------|-----------------------|------------|---------------|
| LA | 116.11 | 99.00 | 1000.00 | - | 86.00 | Sigma Aldrich |
| MTHF | 86.10 | 99.50 | - | 100.00 | 24.40 | Sigma Aldrich |
| GVL | 100.12 | ≥ 98 | 1000.00 | - | 133.00 | Sigma Aldrich |
| PDO | 102.15 | 99.00 | 5.00 | - | 657.00 | Sigma Aldrich |
| α-AL | 98.12 | 98.00 | 10.00 | - | 41.20 | Sigma Aldrich |
| 2-BuOH | 74.12 | 99.50 | - | 250.00 | 22.30 | Sigma Aldrich |
| EtOH | 46.07 | 99.80 | - | 1000.00 | 34.20 | Sigma Aldrich |
| 2-PeOH | 88.15 | 98.00 | - | 100.00 | 33.60 | Sigma Aldrich |
| 1-PeOH | 88.15 | 99.00 | - | 250.00 | 18.70 | Sigma Aldrich |
| Acetona | 58.08 | ≥ 99.9 | - | 1000.00 | 50.50 | Sigma Aldrich |
| Al ₂ O ₃ | 101.96 | ≥ 98 | 500.00 | - | 25.30 | Sigma Aldrich |
| l-propanol | 60.10 | ≥ 99.70 | 1000.00 | - | 30.00 | Sigma Aldrich |
| 1,4 Dioxano | 88.10 | ≥ 99+ | - | 1000.00 | 74.20 | Alfa Aesar |
| Zirconia | 123.22 | 99.00 | 100.00 | - | 33.30 | Sigma Aldrich |
| NaOH | 39.99 | ≥ 98 | 500.00 | - | 20.80 | Sigma Aldrich |
| SiO ₂ | 60.08 | ≥ 99.95 | 5.00 | - | 39.50 | Sigma Aldrich |
| H ₂ | 1.00 | - | - | 8.8 (m ³) | 180.10 | Air Liquide |
| N ₂ | 14.00 | - | - | 9.4 (m ³) | 220.30 | Air Liquide |
| He | 4.00 | - | - | 9.1(m ³) | 370.50 | Air Liquide |
| O ₂ | 15.99 | - | - | 10.6(m ³) | 405.15 | Air Liquide |

Tabla 9:Tabla de acrónimos/abreviaturas/formulas químicas

| Tabla de acrónimos/abreviaturas/formulas químicas(1) | |
|--|--|
| AL | Angelico lactona |
| PDO | 1,4-Pentanodiol |
| 1-PeOH | 1-Pentanol |
| 2-BuOH | 2-Butanol |
| MTHF | 2-Metilhidrofurano |
| 2-PeOH | 2-Pentanol |
| C ₃ H ₈ O | 2-Propanol |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| LA | Ácido levulínico |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| EPA | Agencia de Protección Ambiental de EEUU |
| Al ₂ O ₃ | Alúmina |
| NH ₃ | Amoniaco |
| TGA | Análisis Termogravimétrico |
| C | Carbono |
| Co | Cobalto |
| Cu | Cobre |
| CG | Cromatógrafo de Gases |
| TCD | Detector de Conductividad Térmica |
| FID | Detector de Ionización en Llama |
| XRD | Difracción de Rayos X |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| ICP-AES | Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente |
| EtOH | Etanol |
| € | Euro |
| g | Gramo |
| GEI | Gases de efecto invernadero |
| H ₂ | Hidrógeno |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| h | Hora |
| IJ | Ingeniero Júnior |
| IS | Ingeniero Senior |
| Ir | Iridio |
| kJ | Kilojulio |

| Tabla de acrónimos/abreviaturas/formulas químicas(2) | |
|--|------------------------------------|
| Ni | Níquel |
| N ₂ | Nitrógeno |
| Os | Osmio |
| SiO ₂ | Óxido de silicio |
| N ₂ O | Óxido nitroso |
| O ₂ | Oxígeno |
| Pd | Paladio |
| Pt | Platino |
| OFP | Potencial Formador de Ozono |
| PID | Proporcional Integral Derivado |
| BSTR | Reactor Batch de Tanque Agitado |
| PFR | Reactor tubular |
| TPR | Reducción a Temperatura Programada |
| Re | Renio |
| Rh | Rodio |
| Ru | Rutenio |
| % | Tanto por ciento |
| ZrO ₂ | Zirconia |
| GVL | γ-Valerolactona |

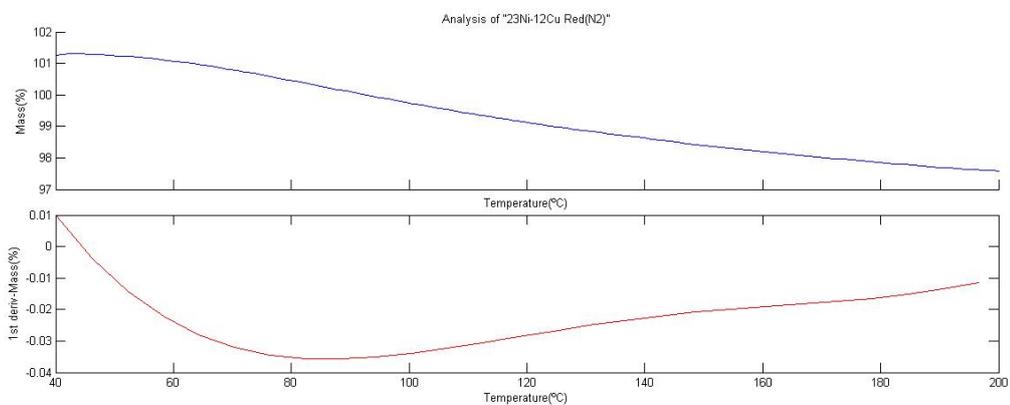


Figura 54: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃ en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

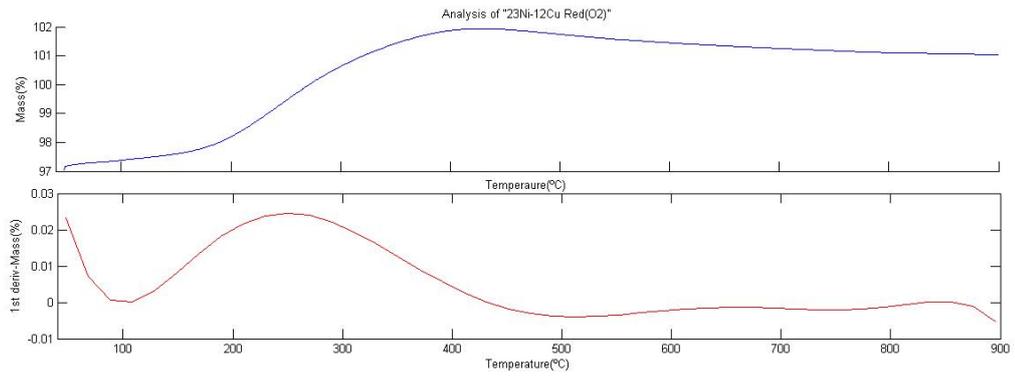


Figura 55: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃ en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

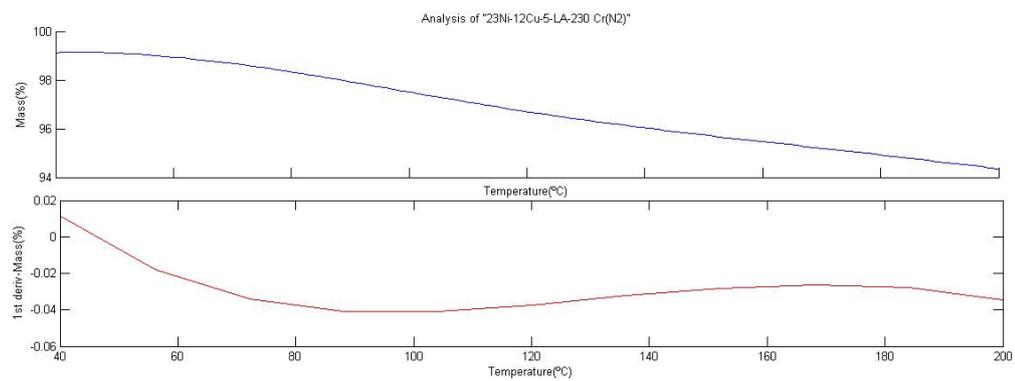


Figura 56: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃ ,realizado con LA y 5 horas a 230°C, en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

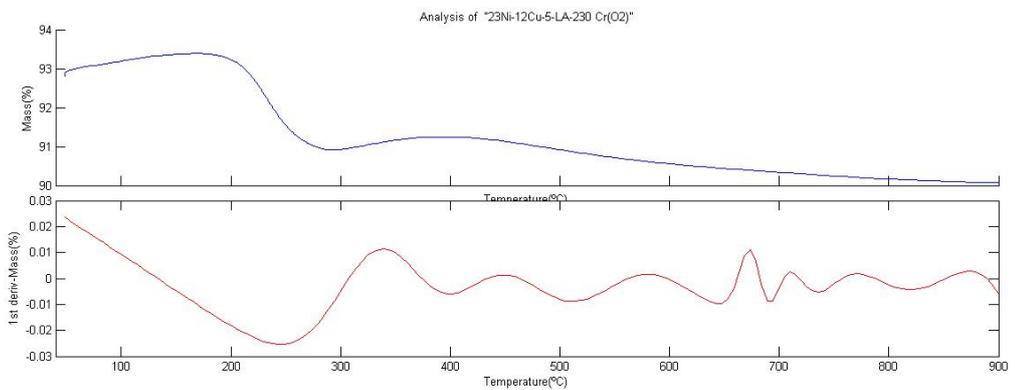


Figura 57: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃ ,realizado con LA y 5 horas a 230°C, en atmosfera de O₂ hasta alcanzar los 900°C.

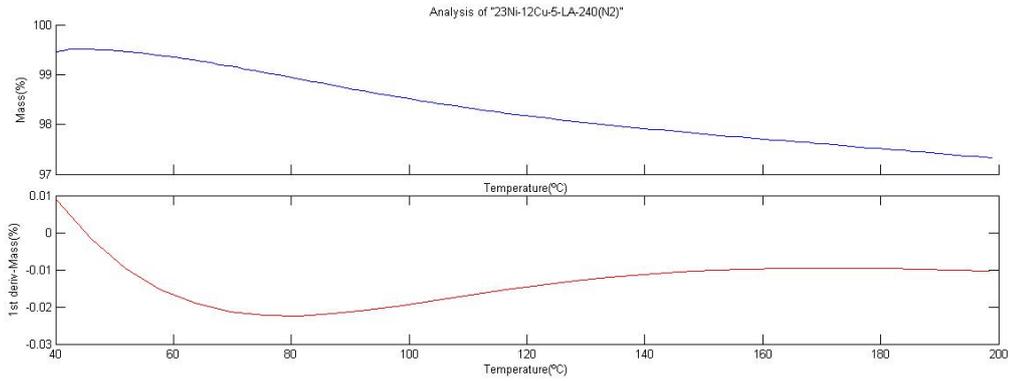


Figura 58: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃, realizado con LA y 5 horas a 240°C, en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

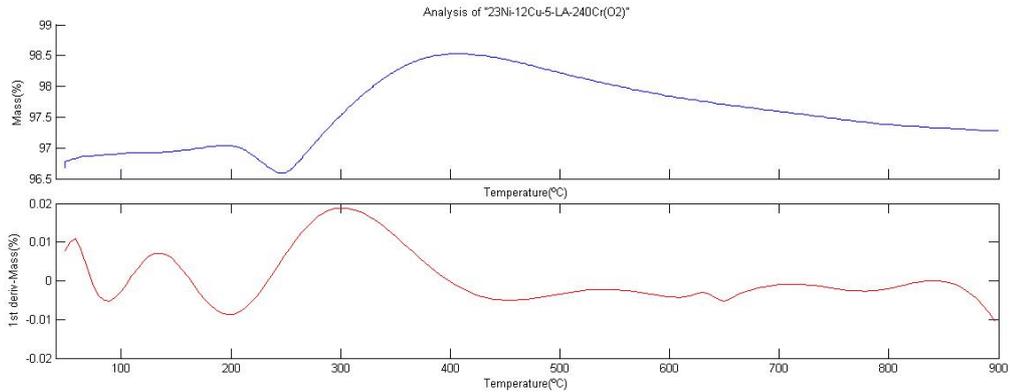


Figura 59: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃, realizado con LA y 5 horas a 240°C, en atmosfera de O₂ hasta alcanzar los 900°C.

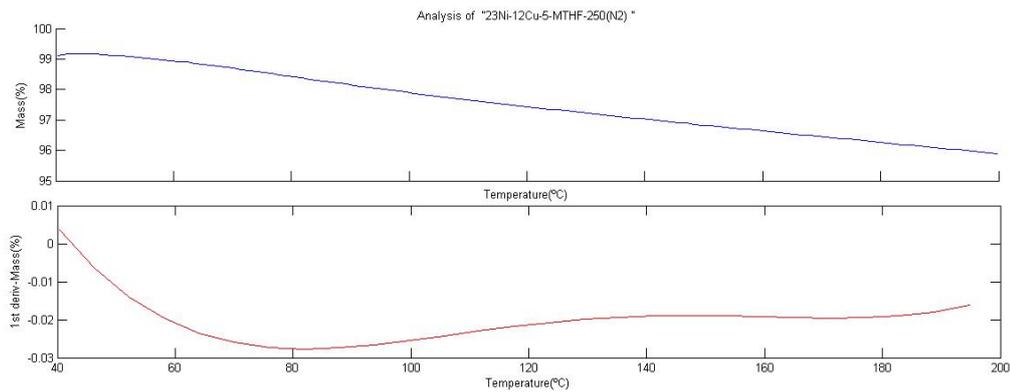


Figura 60: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/Al₂O₃, realizado con LA y 5 horas a 250°C, en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

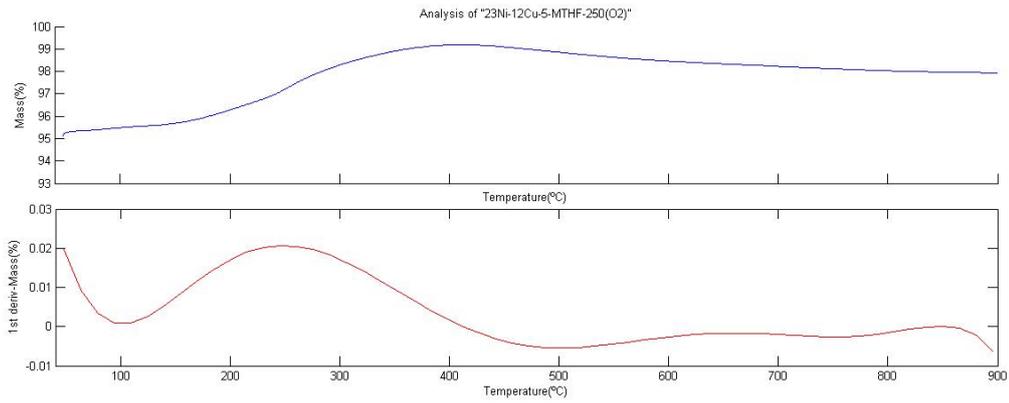


Figura 61: Ensayo termogravimétrico del catalizador bimetalico 23Ni-12Cu/ Al_2O_3 , realizado con LA y 5 horas a 250°C, en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C.

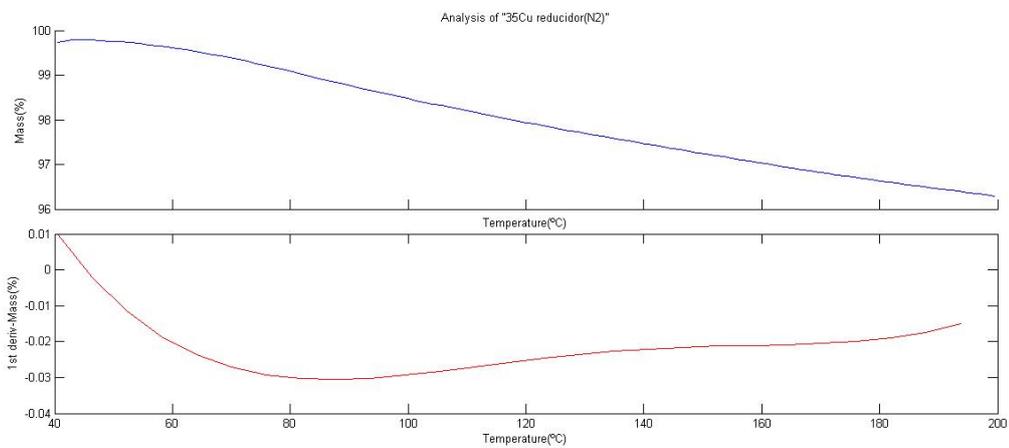


Figura 62: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Cu/ Al_2O_3 , reducido, en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C.

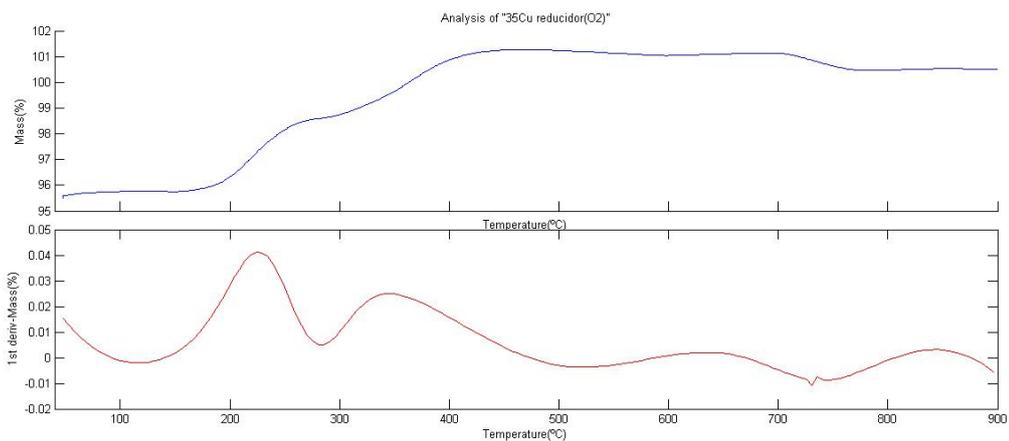


Figura 63: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Cu/ Al_2O_3 , reducido, en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C.

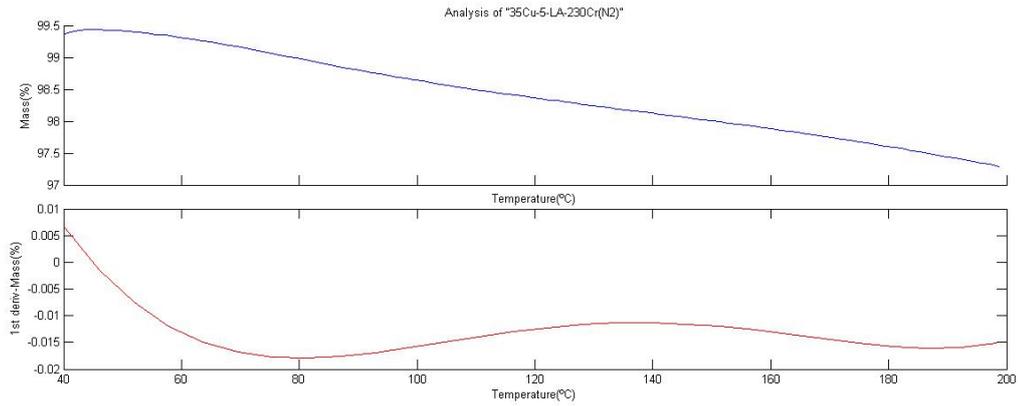


Figura 64: : Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C .

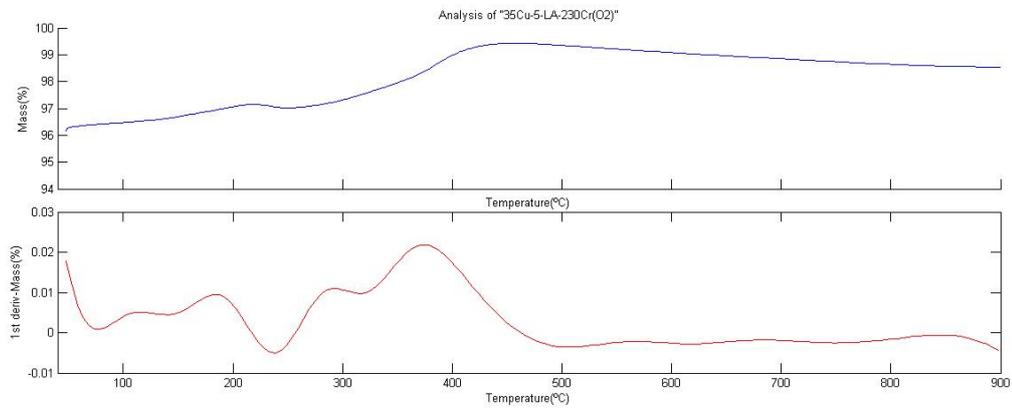


Figura 65: : Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C .

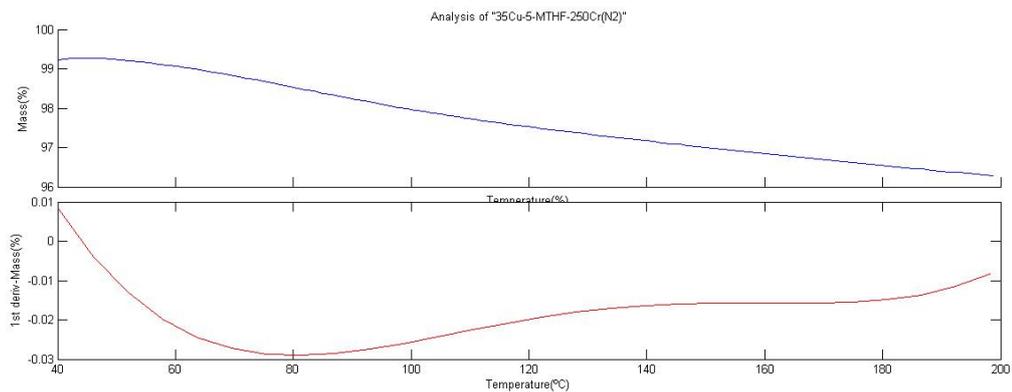


Figura 66: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C .

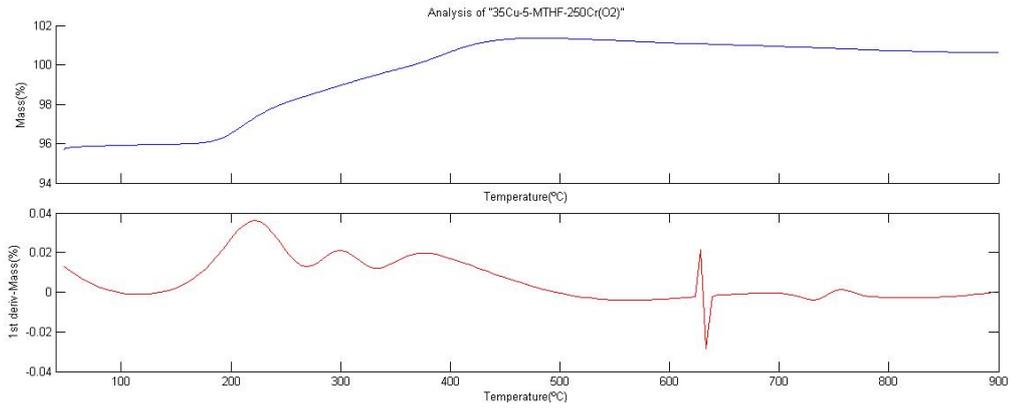


Figura 67: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C .

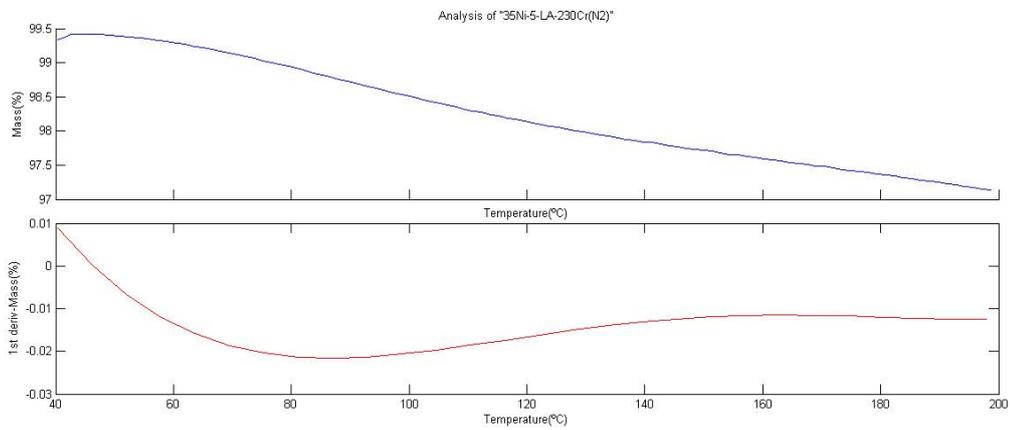


Figura 68: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C .

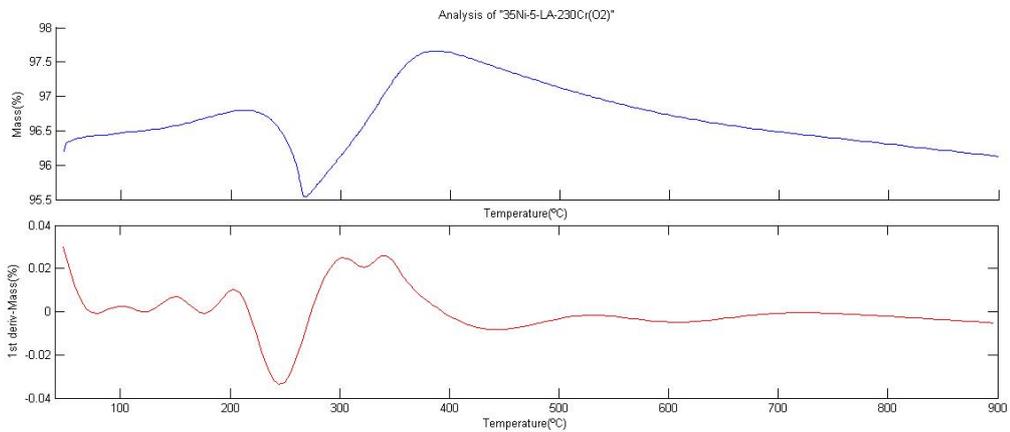


Figura 69: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con LA y 5 horas a 230°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C .

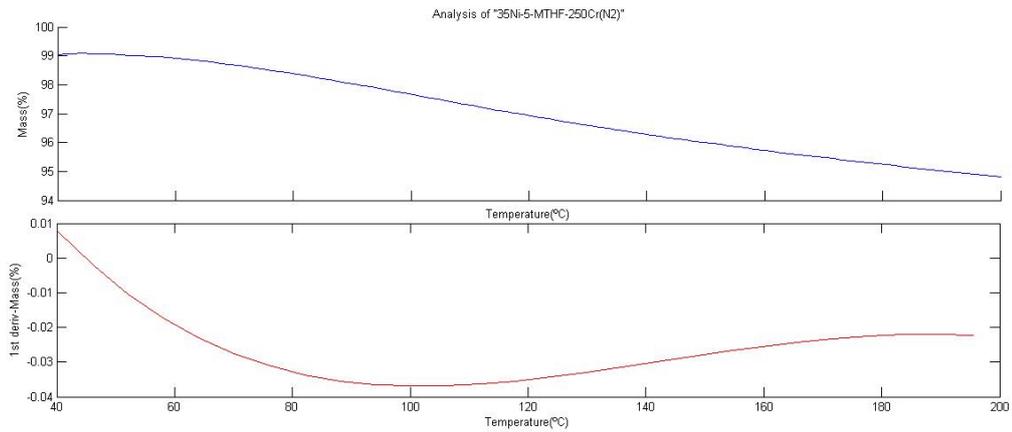


Figura 70: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de N_2 hasta alcanzar los 200°C .

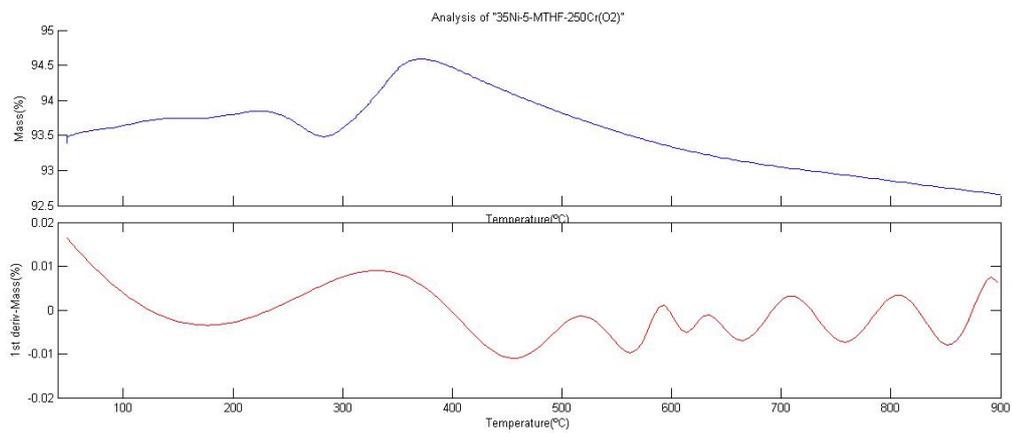


Figura 71: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico $35\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizado con MTHF y 5 horas a 250°C , en atmosfera de O_2 hasta alcanzar los 900°C .

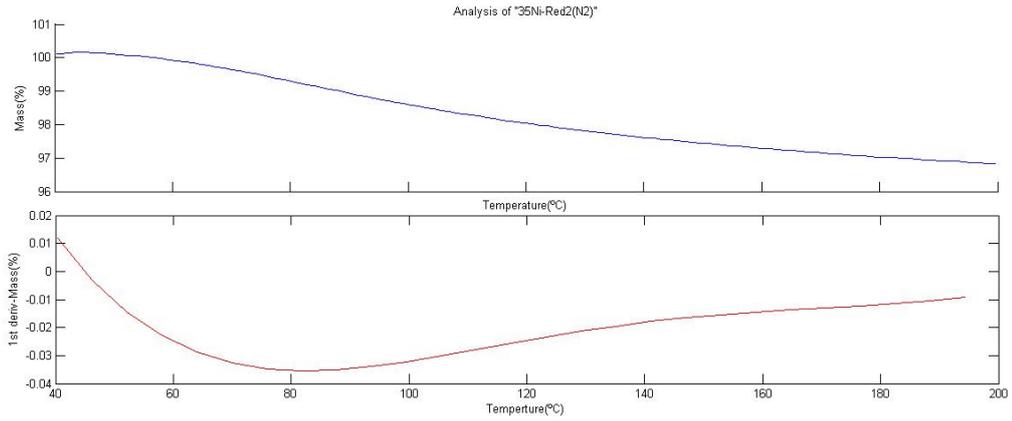


Figura 72: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Ni/Al₂O₃,reducido, en atmosfera de N₂ hasta alcanzar los 200°C.

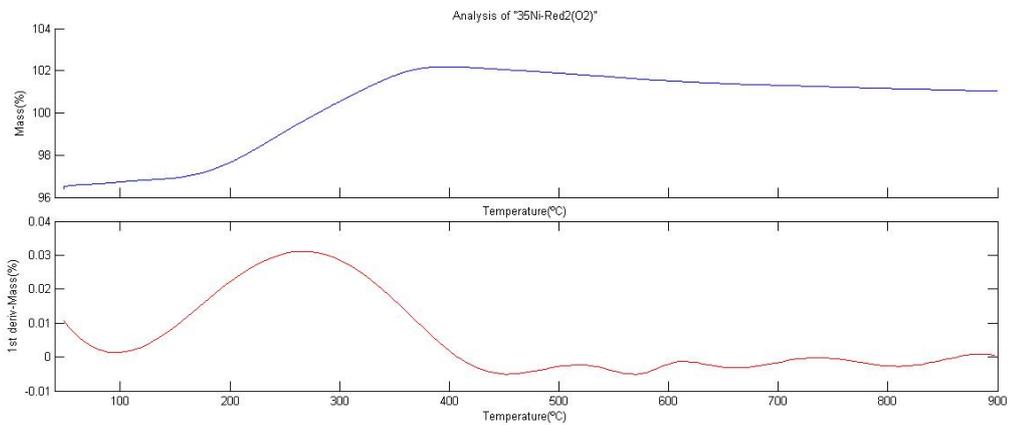


Figura 73: Ensayo termogravimétrico del catalizador monometálico 35Ni/Al₂O₃,reducido, en atmosfera de O₂ hasta alcanzar los 900°C.