



Universidad
Zaragoza



Escuela Politécnica
Superior - Huesca
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Hidrogenación catalítica de vainillina empleando
catalizadores/surfactantes biomórficos en emulsión
(Metal/C)

Autor

Laura Pérez Giménez

Directores

Carlos Royo Pascual

María Teresa Jimaré Benito

Ingeniería Técnica Industrial Esp. Química Industrial

Escuela Politécnica Superior de Huesca

Junio 2014

Nomenclatura	5
Estructura del trabajo	7
Resumen	7
Capítulo 1: Introducción.....	9
1.1 Fuentes de energía	11
1.2 Bio-energía	12
1.2.1 <i>Pirólisis de biomasa</i>	16
1.3 Bio-refinería.....	17
1.3.1 <i>Bio-refinería lignocelulósica</i>	17
1.4 Emulsiones.....	18
1.5 Reacción catalizada en una emulsión.....	20
1.5.1 <i>Catalizadores</i>	22
1.5.1.1 Catalizadores nanohíbridos	23
1.5.1.2 Catalizadores biomorficos	23
1.5.2 <i>Fundamentos de la degradación térmica</i>	24
1.5.3 <i>Degradación térmica de la celulosa</i>	24
1.5.4 <i>Degradación térmica del nitrato de níquel hexahidratado</i>	26
1.6 Objetivos	27
Capítulo 2: Métodos experimentales	29
2.1 Técnicas de caracterización y análisis	31
2.1.1 <i>Microscopia electrónica de transmisión (TEM)</i>	31
2.1.2 <i>Raman</i>	31
2.1.3 <i>Cromatografía de gases (GC)</i>	32
2.2 Equipo de ultrasonidos.....	33
2.3 Sistemas de reacción	34
2.3.1 <i>Sistema termogravimétrico</i>	34
2.3.2 <i>Reactor de lecho fijo</i>	36
2.3.3 <i>Reactor a presión</i>	36
2.4 Procedimientos Experimentales.....	37
2.4.1 <i>Formación de emulsión</i>	37
2.4.2 <i>Estudio de la Plantilla biomórfica</i>	38
2.4.3 <i>Síntesis de catalizadores</i>	39
2.4.3.1 Me/soporte	39
2.4.3.2 Me/NH.....	40
2.4.3.3 Catalizadores biomórficos	41
2.4.4 <i>Estudio de Reacción HDO en reactor Parr</i>	42
Capítulo 3: Catalizadores Biomorficos y Test Catalítico	45
3.1 Síntesis de catalizadores Biomórficos	47
3.1.1 <i>Celulosa en polvo</i>	51
3.1.2 <i>Papel de filtro</i>	57
3.1.3 <i>Plantilla biomórfica</i>	60
3.2 Caracterización según condiciones de síntesis.....	65
3.2.1 <i>Estructura del material carbonoso (Espectroscopía Raman)</i>	65
3.2.2 <i>Tamaño de partículas metálicas (TEM)</i>	67
3.3 Test Catalítico	70
3.3.1 <i>Datos experimentales</i>	70
3.3.2 <i>Discusión de resultados</i>	74

3.4	Caracterización	75
3.4.1	<i>Material carbonoso</i>	75
3.4.2	<i>Tamaño de partículas metálicas</i>	77
Capítulo 4:	Conclusiones	79
Capítulo 5:	Bibliografía:.....	83
Anexos		89
Anexo A: Análisis integral de datos. Cinética de descomposición		89
Anexo A 1: Ajuste para celulosa en polvo: Pirolisis		89
Anexo A 2: Ajuste para celulosa en polvo: Reducción		93
Anexo A 3: Ajuste para papel de filtro: Pirolisis.....		96
Anexo A 4: Ajuste para el papel de filtro: Reducción		99
Anexo B: Micrografías TEM para catalizadores biomórficos		102
Anexo B 1: Plantilla biomórfica de níquel según condiciones de síntesis.....		102
Anexo B 2: Catalizadores biomórficos del test catalítico.....		104
Anexo C: Propiedades de sustancias químicas		108
Anexo C 1: Aerosil R972		108
Anexo C 2: Decalina		109
Anexo C 3: Celulosa		109
Anexo C 4: Papel de filtro		110
Anexo C 5: Sales precursoras.....		110
Anexo C 6: Vainillina, Vanillol, p-Cresol.....		111

Nomenclatura

β	Velocidad de calentamiento
σ	Desviación estándar
A_0	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius
AsIQ	Coeficiente de asimetría intercuartil
CNT	Nanotubos de carbono
DTG	Derivada de la variación de peso respecto de la temperatura
DTGA	Análisis DTG
DHN	Decalina
DMF	Guayacol
E_a	Energía de activación
$f(m)$	Función de la masa en TGA
GC	Cromatografía de gases
HDO	Hidrodeoxygenación
I_D	Intensidad de la banda D en el espectro Raman
I_G	Intensidad de la banda G en el espectro Raman
I_k	Índice de curtosis
k_{desc}	Constante cinética de descomposición
k_{dt}	Constante de velocidad de reacción de la descomposición térmica
m	Masa de la muestra en cada instante “t”
m_0	Masa inicial de la muestra
m'_0	Masa inicial de la muestra deshidratada a 110°C
$m'_{0,i}$	Masa inicial de la muestra que transcurre por la reacción “i”
m_f	Masa final de la muestra
$m_{f,i}$	Masa final debido a la contribución de la reacción “i”
m_i	Masa en cada momento de la descomposición debido a la reacción “i”
MMF	p-creosol
N	Número de datos medidos en la distribución
n	Orden de reacción
O/C	Relación oxígeno/carbono
o/w	Emulsión tipo aceite en agua
PTC	Catálisis por Transferencia de Fase
R	Rango de la distribución (diámetro máximo – diámetro mínimo)
R^2	Coeficiente de determinación múltiple ($R^2 = SSR/SST$)
SD	Desviación estándar del logaritmo neperiano de la variable evaluada
SSE	Suma de cuadrados de residuos o error (error sum of squares)
SSR	Suma de cuadrados debida a la regresión (Regresion sum of squares)
SST	Suma de cuadrados del total ($SST = SSR + SSE$)
t	Tiempo (normalmente en minutos)
T	Temperatura en Kelvin
T_f	Temperatura final del proceso de pérdida de masa

T_i	Temperatura inicial del proceso de pérdida de masa
T_m	Temperatura de máxima pérdida de peso de un proceso
$t_{R,US}$	Tiempo de residencia del equipo de ultrasonidos
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TG	Termogravimétrico
TGA	Análisis TG
$T_{R,US}$	tiempo de residencia del equipo de ultrasonidos
US	Ultrasonidos
VA	Vanillina
VOH	Alcohol vainillínico
w/o	emulsión tipo agua en aceite

Estructura del trabajo

Este proyecto final de carrera se ha estructurado en los siguientes capítulos:

1.- Introducción: Se realiza un estudio del estado del arte, justificando el trabajo de investigación, proponiendo el objetivo general y los objetivos específicos del proyecto.

2.- Experimental, que está formada por una sección instrumental, donde se describe cada equipo empleado y una sección de procedimientos experimentales.

3.- Estudio Cinético donde se ha investigado:

3.1.- Cinética de descomposición térmica de plantillas biomórficas para la obtención de catalizadores: se realiza un análisis por termogravimetría del proceso de descomposición de la celulosa, del papel de filtro y de éste impregnado con diferentes metales.

3.2- Reacción de hidrogenación. Se realiza la síntesis de catalizadores de dos formas: por impregnación de metales y a partir de una plantilla biomorfica. Posteriormente se estudia la actividad de los catalizadores obtenidos empleando como medio de reacción una emulsión estable de agua/decalina

4.- Conclusiones del trabajo.

Resumen

El siguiente proyecto final de carrera se enmarca en el proyecto de investigación de “Aplicaciones de Nanonohíbridos en Catálisis por Transferencia de fase (PTC)” (MINECO-FEDER, proyecto CTQ2010-16132, DGA-FSE) del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El “bio-oil” obtenido de la pirólisis de biomasa está formado mayoritariamente por brea (o alquitranes), aceite biodegradable y agua. Esta composición se distribuye en dos fases, una fase acuosa en la que se encuentra una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados y una fase no acuosa formada por compuestos orgánicos insolubles en agua. La baja estabilidad del “bio-oil”, debida la alta reactividad que le confieren los grupos funcionales oxigenados a la mezcla, hace que sea de peor calidad que los combustibles fósiles, además de tener un menor poder calorífico.

Para mejorar la calidad del “bio-oil” se lleva a cabo el refinado del mismo. Uno de los procesos más importantes del refinado es la hidródeoxigenación (HDO), que disminuye la relación O/C en el “bio-oil” y da lugar a combustibles y productos químicos de mayor valor añadido. La HDO de “bio-oil” consiste

en el tratamiento de aceites a temperaturas moderadas, utilizando hidrógeno a alta presión en presencia de catalizadores heterogéneos. Habitualmente el proceso se realiza en múltiples etapas.

En este proyecto se simplifica el proceso de manera que la reacción HDO se lleva a cabo en un solo reactor, a través de “catálisis por transferencia de fase” (PTC), que tiene lugar en un medio formado por las dos fases inmiscibles del “bio-oil” y un catalizador heterogéneo (sólido).

Para facilitar la transferencia de materia entre ambas fases, y en última instancia, mejorar el rendimiento global del proceso de refinado del “bio-oil”, se aumenta el área interfacial de contacto entre fases añadiendo surfactantes que formen una emulsión estable.

Empleando emulsionantes sólidos, la fragmentación final se simplifica ya que no es necesario separar las fases. Los productos se reparten entre las fases según sus solubilidades.

En el presente proyecto se han sintetizado catalizadores biomórficos degradando térmicamente en presencia de hidrógeno papel de filtro impregnado en nitrato del metal. Este proceso es más sencillo y barato que el uso de materiales nanohíbridos que recientemente se han empleado en estas reacciones. Además, tras la degradación térmica, el metal aparece en forma de nanopartículas reducidas altamente dispersas, por lo que no se requiere activación del catalizador previo a su uso.

Los catalizadores biomorfoicos empleados han demostrado ser estabilizantes de la emulsión a la par que activos en la reacción HDO estudiada, pudiendo emplearse metales como el níquel con resultados comparables con metales más caros y frecuentemente utilizados como el paladio.



Capítulo 1: Introducción

1.1 Fuentes de energía

El estudio de las fuentes de energía es, desde un punto de vista económico, político y tecnológico, primordial para la sociedad. Se diferencian dos tipos de fuentes de energía: renovables (verdes, o permanentes) y no renovables (o temporales). Las energías no renovables son los combustibles fósiles y la energía nuclear, mientras que el resto de recursos se consideran fuentes de energía permanentes.

Entre los combustibles fósiles más conocidos se encuentran el carbón y el petróleo, cuya extracción es cara ya que se encuentran a grandes profundidades y/o en minas bajo tierra. Además, en el caso del petróleo, la rentabilidad económica se ve influida por su origen, peso, viscosidad o contenido en azufre.

La mayor parte de la energía empleada actualmente en el mundo proviene de fuentes no renovable. Existen multitud de problemas medioambientales asociados al uso de estas energías. Se hace patente, cada vez más, un interés en desarrollar nuevas tecnologías, que permitan la incorporación de otras energías capaces de competir con el petróleo y fundamentadas en solventar los problemas derivados del uso de fuentes no renovables. Se trata, por una parte, de obtener energías que favorezcan la reducción de emisiones a la atmósfera, y por otra, que resulten de menor costo. Estas nuevas tecnologías que pueden sustituir a los combustibles fósiles se identifican como fuentes alternativas de energía o energías alternativas.

Las energías alternativas son aquellas que pueden ser empleadas como sustitución a los combustibles fósiles. Desde este punto de vista, el concepto incluye no solo a las energías renovables, sino todas las alternativas posibles, incluso la energía nuclear. Actualmente, las energías verdes están cobrando importancia, frente a la energía nuclear (y sus posibles efectos derivados de la radiación) y la fósil (a causa del agravamiento del efecto invernadero y el consecuente calentamiento global, acompañado por una mayor toma de conciencia a nivel internacional con respecto a dicho problema).

Las energías verdes son diversas:

- Energía solar: recoger la energía del sol.
- Energía marina u oceánica: producida por las olas del mar, las mareas, la salinidad, las diferencias de temperatura del océano y/o las corrientes marinas.
- Energía eólica: obtenida por la fuerza del viento.
- Energía hidroeléctrica: La energía potencial acumulada en los saltos de agua puede ser transformada en energía eléctrica.
- Energía geotérmica: aprovechamiento del calor del subsuelo, se puede utilizar para obtener electricidad o producción directa del calor.
- Biomasa: La energía almacenada en el proceso fotosintético puede ser posteriormente transformada en energía térmica, eléctrica o carburantes de origen vegetal.

1.2 Bio-energía

La bio-energía o energía de biomasa es un tipo de energía renovable procedente del aprovechamiento de la materia orgánica e industrial formada en algún proceso biológico o mecánico. Los recursos de biomasa son, entre otros, materia lignocelulósica, cultivos, residuos animales y biogás.

La energía útil que proviene de la biomasa se expresa en dos términos:

- Poder calorífico superior (HHV, “*higher heating value*”). Se refiere a la energía total liberada a través de la combustión dividida por el peso del combustible.
- Poder calorífico inferior (LHV, “*low heating value*”). Se refiere a la energía de combustión que es realmente disponible después de descontar las pérdidas de energía debidas a la evaporación del agua contenida en el combustible y la formación de agua a partir de hidrógeno contenido en moléculas de hidrocarburos y su posterior evaporación.

El petróleo tiene una diferencia entre ambos poderes caloríficos que raramente supera el 10 %, mientras que los combustibles de biomasa presentan una diferencia que puede ser muy grande. Esto se debe a la cantidad de agua e hidrógeno del combustible, ya que en combustibles petrolíferos el contenido de agua está alrededor del 3 al 6 % y sin embargo los combustibles procedentes de la biomasa pueden contener 50-60 % de agua (Hemstock, S. 2006).

La biomasa es la cuarta fuente de energía más importante después del carbón, petróleo y gas natural. Es un recurso renovable y sostenible que tiene propiedades favorables para el medio ambiente, por ejemplo, la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera es menor que con otras fuentes de energía.

La combustión directa es una de las maneras más antiguas de aprovechamiento de la biomasa, además de ser el 97 % de la producción de bioenergía del mundo (Demirbas, 2004).

La biomasa puede tener varios usos:

- Producir calor y electricidad a partir de su combustión.
- Transformarla en combustibles líquidos (aceites de pirolisis, bio-fuel, etc.) o gaseosos (gas natural, H₂, etc.).
- Obtención de productos de mayor valor añadido (sustituyentes de los procedentes del petróleo).
- A partir del residuo sólido de la combustión, obtención de coque o residuos carbonosos que pueden servir de abonos.

En términos energéticos la biomasa se define como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, potencialmente utilizable como fuente de energía. En el contexto de la energía, generalmente se definen cuatro tipos de biomasa según su composición: azucarada (remolacha, caña de azúcar, etc.), amilácea (granos de cereal, patata, etc.), oleaginosa (semillas de

colza, girasol, etc.) y lignocelulósica (residuos agrícolas, madera, cultivos perennes y fracción orgánica de residuos industriales y residuos sólidos urbanos).

La biomasa lignocelulósica es un recurso abundante con la ventaja adicional de ser más renovable que los otros tipos biomasa. Como fuente de energía, los cultivos perennes aparecen como un recurso prometedor, ya que poseen alto rendimiento, bajos costes, buena adaptabilidad a tierras de mala calidad y poco impacto medioambiental (Demirbas, 2010).

La conversión de la materia lignocelulósica en energía se puede lograr por medio de un tratamiento biológico o de tratamientos termoquímicos (gasificación, procesos syngas y pirólisis).

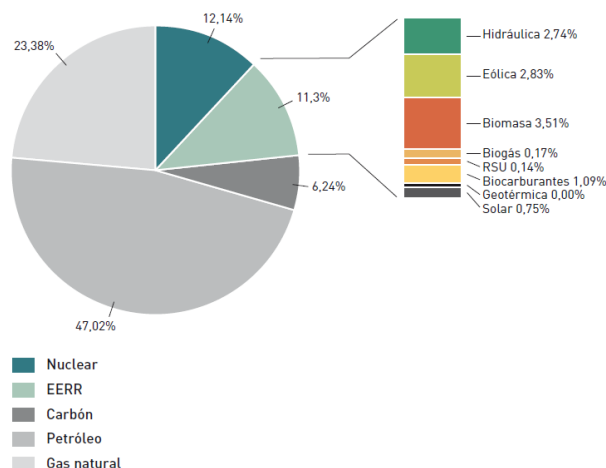


Fig. 1.1.- Consumo de energía primaria en 2010 (Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020, 2011)

En las Figuras 1.1 y 1.2 se presentan diferentes datos extraídos del Plan de Energías Renovables (PER). Se observa que en el periodo 2012-2013, se produce en España un descenso en el consumo del petróleo y del gas natural, mientras que las energías renovables aumentan desde un consumo de 11,3 % en 2010 a un 13,8 % en 2013, destacando el incremento de las energías procedentes de la biomasa.

Unidad de medida: ktep	Junio 2012-Mayo 2013	Variación Interanual	EST.
Carbón	11.746	-20,2%	9,4%
Petróleo	53.213	-6,4%	42,7%
Gas Natural	27.680	-4,3%	22,2%
Nuclear	15.225	-5,7%	12,2%
Residuos no Renovables	168	-7,0%	0,1%
Saldo Eléctrico	-710	3,6%	-0,6%
Hidráulica	2.987	69,3%	2,4%
Eólica	4.586	19,4%	3,7%
Biomasa, biogás y RSU	5.376	1,6%	4,3%
Biocarburantes	1.795	-3,9%	1,4%
Solar	2.412	37,8%	1,9%
Geotérmica	19	10,5%	0,02%
TOTAL	124.497	-4,7%	100,0%

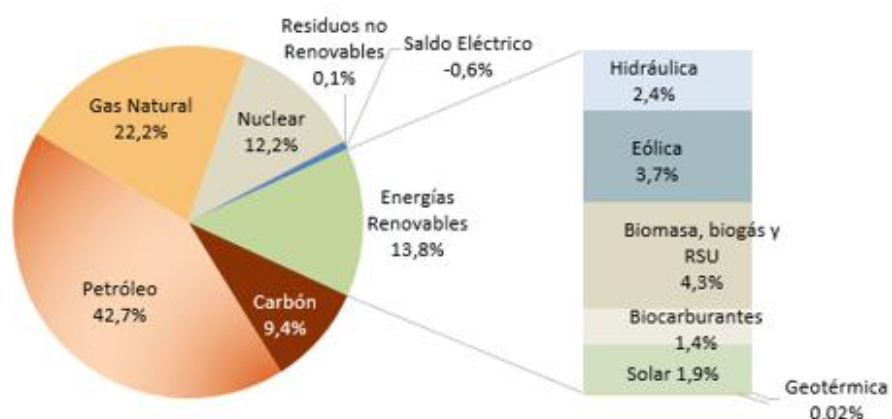


Fig. 1.2.- Consumo de energía primaria en Junio 2012-Mayo 2013 (Estudios, informes y estadísticas. Consumos energéticos 2013. IDAE)

Dentro de las nuevas fuentes de energía, el uso de biomasa tiene un fuerte impacto en la investigación, ya que, no sólo se obtiene poder calórico durante el procesado, sino también hidrógeno y productos de valor añadido.

A continuación se muestra un resumen de las características principales de las tecnologías (Hemstock, 2006) para diferentes tipos de materia prima usada:

- biomasa seca: madera, astillas, otras biomásas sólidas y estiércol.
- biomasa seca de herbáceos: residuos agroforestales
- biomasa seca, biogás: Paja, residuos forestales, desechos, biogás
- cultivos oleaginosos: colza
- azúcar y almidones, material celulósico: Caña de azúcar, maíz, biomasa leñosa
- biomasa húmeda: Estiércol, lodos de depuradora, residuos vegetales

Tecnología de conversión	Tipo de biomasa	Producto principal	Utilidad	Estado de la tecnología	Notas
Combustión	Biomasa seca	Calor	Calor y electricidad (turbina de vapor)	Comercial	Varia la eficiencia: Eléctrica > 15 – 40% Termal > 80%
Co-combustión	Biomasa seca (madera y herbáceos)	Calor y electricidad	Calor y electricidad (turbina de vapor)	Comercial (combustión directa) Demostración (gasificación avanzada y pirólisis)	contaminación reducida bajos costes de inversión problemas de suministro, técnicos y de calidad
Gasificación	Biomasa seca	Syngas	Calor (caldera), electricidad (motor, turbina de gas, celda de combustible, ciclo combinado), gasolinas (metanol e hidrógeno)	Demostración, principios de comercial	Las tecnologías de gasificación avanzada ofrecen muy buenas oportunidades para multitud de usos
Pirólisis	Biomasa seca	Aceite de pirólisis y co-productos	Calor (caldera), electricidad (motor)	Demostración, principios de comercial	Problemas con mantener la calidad de los productos
CHP	Biomasa seca, biogás	Calor y electricidad	Uso combinado de calor y energía (combustión y gasificación)	Comercial (escala media a grande) Comercial (escala pequeña)	Prioridad política en UK, alta eficiencia, potencial para celdas de combustible (plantas pequeñas)
Esterificación / prensado	cultivos oleaginosos	Bio-diesel	Calor (caldera), electricidad (motor), gasolinas	Comercial	Altos costes
Fermentación / hidrólisis	Azúcar y almidones, material celulósico	Etanol	Combustibles líquidos y materia prima química	Comercial. Bajo desarrollo para biomasa celulósica	5-10 años para comercialización
Digestión anaeróbica	Biomasa húmeda	Biogás y co-productos	Calor (caldera), electricidad (motor, turbina de gas, celda de combustible)	Comercial, excepto celdas de combustible	Uso localizado

Tabla 1.1.- Esquema de tecnologías de conversión de biomasa en energía (fuente (Hemstock, 2006))

El informe realizado por el PER para los años 2011-2020, muestra que a finales de 2010, en España, la capacidad de producción instalada (según datos del IDAE), ascendió a 464.000 toneladas de bioetanol (4 plantas), y 4.318.400 toneladas de biodiesel (47 plantas), que son dos de los biocombustibles que actualmente más se utilizan en España.

El biodiesel se utiliza en motores de compresión con mezclas del 30 % en autobuses, del 5 % en coches y de forma pura en los motores modificados (Castillo, S. y Lozano, Y. 2009).

1.2.1 Pirólisis de biomasa

La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustibles útiles, con un alto rendimiento.

El proceso se lleva a cabo a través de un calentamiento, utilizando temperaturas en el rango de 350-650 °C, en ausencia (o en presencia de bajas concentraciones) de oxígeno.

La pirólisis convencional conduce a la obtención de hasta un 70-75 % en masa de aceite de pirólisis (Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., 1993; Bridgwater, A.V., 2012), también llamado “bio-oil”, el resto (~30 %) está formado, a partes iguales, por gases no condensables y un residuo carbonoso denominado “bio-char” (~15 % cada fracción). El “bio-char” puede ser utilizado como fertilizante. El gas se utiliza para suministrar calor al horno de pirólisis o bien para secar la biomasa previamente a su carbonización.

El poder calorífico del gas de pirólisis oscila entre 3,8 - 15,9 MJ/m³, aunque estos valores pueden aumentarse hasta 16,7 - 20,9 MJ/m³ mediante una variante del proceso denominada pirólisis flash.

La pirólisis flash (Fig. 1.3) maximiza el “bio-oil” a expensas del “bio-char” y gases, utilizando una velocidad de calentamiento superior a 2 °C/s, temperaturas moderadas de 400-600 °C y tiempos de residencia inferiores a 20 segundos.

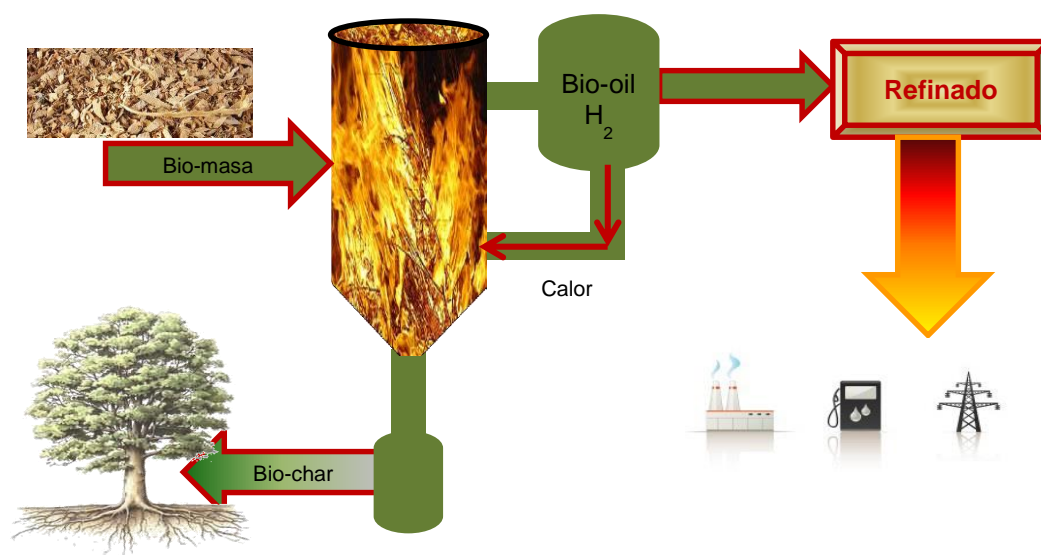


Fig. 1.3.- Esquema de pirólisis flash y su integración en el ciclo del bio-combustible

El “bio-oil” está formado por brea (o alquitranes), aceite biodegradable y agua (Bridgwater, 2012). Esta composición forma dos fases, una acuosa en la que se encuentra una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados y una fase apolar formada por compuestos orgánicos insolubles en agua. Los compuestos que forman parte del bio-oil dependen de la alimentación proporcionada (biomasa) y de las condiciones del proceso de pirólisis. Existen diversos problemas en el uso del bio-oil de pirólisis, debido a su composición, independientemente del tipo de biomasa empleado. El producto principal es el agua, que constituye entre el 10 y el 40 % en peso (Mortensen *et al.*, 2011; Bridgwater, A.V., 2012).

La fase acuosa posee un alto contenido de compuestos con grupos oxigenados (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes y éteres) lo que confiere al bio-oil un bajo poder calorífico. Por otro lado, las moléculas oxigenadas de bajo peso molecular ayudan a mantener el aceite con un aspecto homogéneo, fundamentalmente los aldehídos y alcoholes, ya que actúan de estabilizantes para los compuestos de alto peso molecular (Mortensen et al., 2011).

El mayor problema del “bio-oil” es la inestabilidad debida a la reactividad de los grupos oxigenados, lo que dificulta su almacenamiento, ya que la viscosidad, densidad y poder calorífico se ven afectados. Debido a dichos inconvenientes, es necesaria la desoxigenación de los compuestos oxigenados y condensación de las moléculas ligeras (Huber e Dumesic, 2006; Demirbas, 2010; Mortensen et al., 2011).

Para mejorar las condiciones del bio-oil es necesario llevar a cabo operaciones de refinado.

1.3 Bio-refinería

Una bio-refinería es una estructura que integra procesos de conversión de biomasa y equipamiento para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de la biomasa. El concepto de bio-refinería es análogo al de refinerías de petróleo, que producen múltiples combustibles y productos a partir del petróleo.

El objetivo de las reacciones que se llevan a cabo en la refinería de biomasa es, esencialmente, mejorar la calidad, estabilidad y poder calorífico del bio-oil de pirólisis. Como se ha mencionado anteriormente, la eliminación de grupos oxigenados y la condensación de los compuestos ligeros, son dos de las vías empleadas para alcanzar la mejora del bio-oil.

Las bio-refinerías se pueden clasificar según el tipo de biomasa que se alimente, siendo las principales: gramíneas perennes y cultivos de almidón (ej., trigo y maíz), cultivos de azúcar (ej., remolacha y/o caña), cultivos lignocelulósicos (ej., bosque gestionado, forestales de cultivo corto y mijo), residuos lignocelulósicos (ej., rastrojo y paja), cultivos oleaginosos (ej., palma y colza), biomasa acuática (ej., algas y semillas marinas), y residuos orgánicos (ej., residuos industriales y comerciales).

1.3.1 Bio-refinería lignocelulósica

La lignina constituye el 30 % del peso de la biomasa lignocelulósica y el 40 % del contenido energético de la misma. Esto hace que la fracción lignina sea importante en el funcionamiento y mejora de una bio-refinería lignocelulósica, obteniendo un mejor producto final. Los productos posibles obtenidos son diversos, como se muestra la Fig. 1.4 (Ed De Jong, 2012).

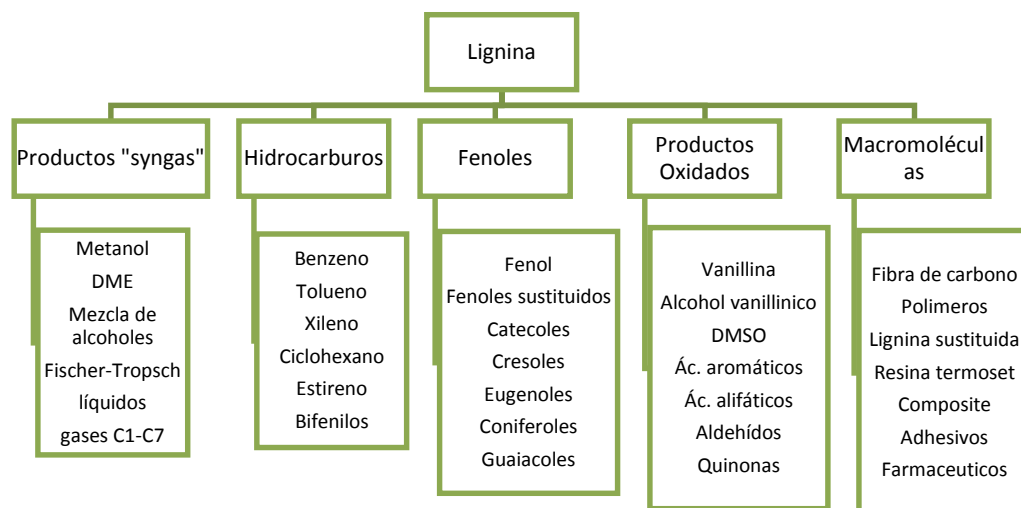


Fig. 1.4.- Productos potencial procedentes de la lignina (fuente (Ed De Jong, 2012))

Uno de los procesos más importante de refinado del “bio-oil” para mejorar su calidad, es la hidrodeoxygenación (HDO), que disminuye la relación O/C en el “bio-oil” y da lugar a combustible y productos químicos de mayor valor añadido (fenólicos) (Huber, G. W., Dumesic, J. A., 2006; Demirbas, A., 2010; Mortensen *et al.*, 2011).

La HDO de “bio-oil” consiste en el tratamiento de aceites a temperaturas moderadas, utilizando hidrógeno a alta presión en presencia de catalizadores heterogéneos (Demirbas, A., 2010).

En este proyecto se estudian las reacciones de hidrogenación e hidrodeoxygenación de la vainillina. Las reacciones se llevan a cabo en un medio formado por dos fases inmiscibles y un catalizador heterogéneo (sólido), por lo que los procesos de la bio-refinería se pueden incluir dentro de la “catálisis por transferencia de fase” (PTC) (Starks, C.M., 1971; Kawahara *et al.*, 1992; Naik, S. D., Doraiswamy, L. K., 1998; Makosza, M., 2000).

1.4 Emulsiones

Las reacciones que se llevan a cabo en la bio-refinería implican separar la fase acuosa de la fase orgánica con el fin de procesarlas por separado. En el presente trabajo se estudia un proceso de mejora del bio-oil (HDO) sin la etapa de separación de las fases. Se obtiene así un mecanismo de reacción en el cual los reactivos insolubles o parcialmente solubles en una fase se transfieren a la otra.

Para facilitar la transferencia de materia entre ambas fases, y en última instancia, el rendimiento global del proceso de refino del “bio-oil”, se aumenta el área interfacial de contacto entre fases formando una emulsión estable añadiendo surfactantes.

Una emulsión es una dispersión, es decir, un sistema compuesto de más de una sustancia, que es termodinámicamente inestable y se forma con dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. Uno de los líquidos se rompe formando gotas dentro del otro y es la denominada fase dispersa. El

líquido que contiene la fase dispersa en su seno se denomina fase continua o dispersante. Frecuentemente, los líquidos que forman la emulsión son una fase acuosa y otra apolar de naturaleza orgánica, comúnmente denominada aceite, pues suele estar formada por líquidos oleosos.

La inestabilidad de las emulsiones se debe al aumento de área durante la emulsificación (formación de emulsión mediante aplicación de energía). Las emulsiones se vuelven cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensioactivos, los cuales poseen la capacidad de absorción en las superficies de las gotas.

Para obtener una emulsión se aplica energía al sistema bifásico empleando agitadores, equipos de homogenización, de ultrasonidos, etc.

La emulsión formada depende de los líquidos presentes (es decir, composición de las fases acuosa y orgánica), del emulsionante empleado y de la energía que genera la emulsión. La clasificación de las emulsiones (Fig.1.5) se puede hacer en función del estabilizante, del tipo de emulsión, de la energía empleada en la preparación y/o del tamaño de gota característico de la emulsión formada (diámetro de Sauter).

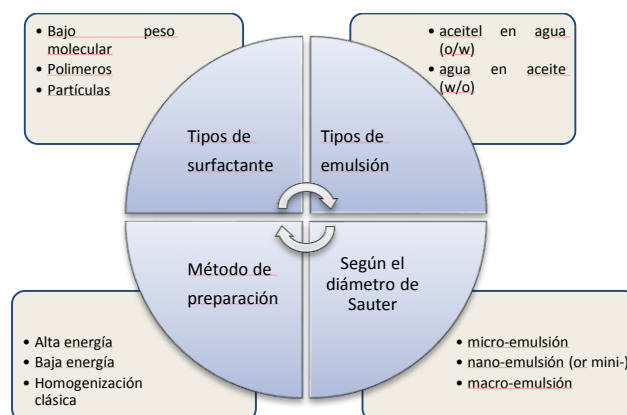


Fig. 1.5.- Clasificación de emulsiones según su composición y preparación

En la siguiente figura (Fig. 1.6) se pueden ver los dos tipos de emulsiones. Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua ("oil-in-water", o/w) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite ("water-in-oil", w/o).

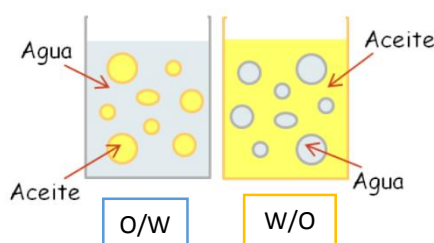


Fig. 1.6. - Esquema de emulsiones O/W (oil in water) y W/O (water in oil)

Las emulsiones tipo Pickering o estabilización de Pickering fueron descritas en 1907 por el químico P.S.Pickering (Pickering, S.U., 1907). Utilizan partículas en estado sólido, actuando como agentes surfactantes, las cuales influyen modificando la tensión superficial, en la superficie de contacto entre las dos fases inmiscibles, creando una película resistente en la interface (Fig 1.7), evitando así que se produzca la coalescencia de las gotas de la emulsión.

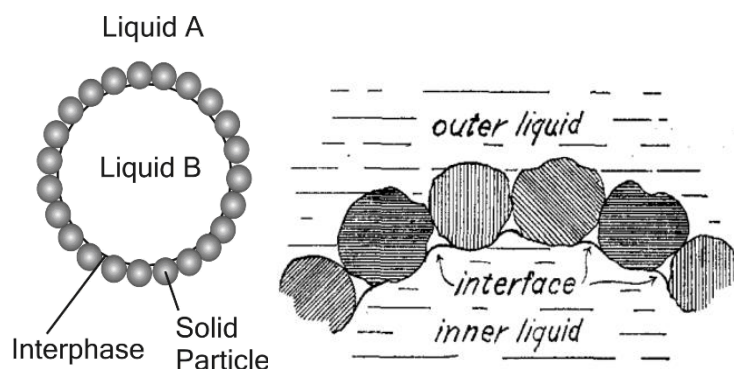


Fig. 1.7.- Emulsiones tipo Pickering (fuente (Finkle, Draper e Hildebrand, 1923))

En este proyecto se han utilizado las emulsiones estabilizadas con partículas sólidas finas, por lo cual son emulsiones estabilizadas tipo “Pickering”. Este tipo de emulsiones tienen una gran ventaja frente a las emulsiones con surfactantes orgánicos: el agente estabilizante se separa con gran facilidad una vez rota la emulsión (por filtración).

Los métodos de preparación de emulsiones se pueden clasificar en tres grupos, en función de la energía que emplean: alta energía (o métodos de dispersión), baja energía (o métodos de condensación) y homogenización clásica.

Dentro de los métodos de alta energía existen tres sistemas de preparación de emulsiones: homogenización de alta presión (HPH), microfluidización y preparación por ultrasonidos (US). En los últimos años se ha notado un incremento en el uso del sistema de US (Maali, A., Mosavian, M. T. H., 2013).

1.5 Reacción catalizada en una emulsión

En las reacciones bifásicas catalizadas puede ocurrir que alguno de los compuestos químicos presentes sea inestable o parcialmente soluble en una fase, bajo condiciones de reacción. Dicho compuesto, si es estable o parcialmente soluble en la otra fase, migra a través de la interfase, dando lugar a una transferencia de masa.

Las etapas del mecanismo son:

1. Difusión del reactivo “A” desde la fase libre hacia el interior de las gotas (fase dispersa).
2. Reacción de hidrogenación en la interfase por el lado hidrofílico.

3. Transferencia del producto “B” que es soluble en la fase aceite (o parcialmente soluble) a través de la interfase.

4. Reacciones, en el caso de haberlas, en la fase orgánica.

La emulsión se forma con el agua y el aceite que componen las dos fases del sistema, empleando como emulsionante y catalizador un sólido. El reactivo se incorpora a la emulsión estable, por lo que la primera etapa consiste en la transferencia de “A” desde la fase libre hacia la fase dispersa (Fig. 1.8).

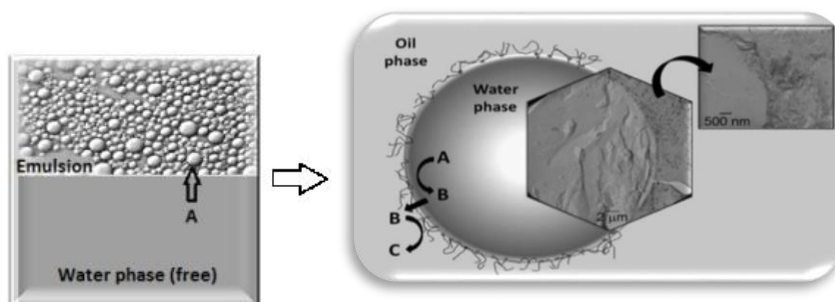


Fig. 1.8.- Esquema general de una reacción catalizada en una emulsión

Para ilustrar la aplicación de los catalizadores biomórficos tipo (Me/C) se ha estudiado el modelo de reacción de hidrogenación de la vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído, VA). Esta reacción tiene lugar en la interfase de la emulsión tipo “w/o” (agua/decalina) en la cual el catalizador actúa también de surfactante.

En la reacción de HDO de la vainillina ocurren los siguientes pasos (Fig. 1.9):

- La HDO de la vainillina da lugar al alcohol vainillínico (VOH). Éste es un compuesto soluble en agua, muy utilizado en la química fina, pero de poco interés en la composición final del bio-oil.
- A partir de la hidrogenólisis se pasa del (VOH) al p-cresol (MMF o 2-Methoxy-4-methylphenol), que es un compuesto parcialmente soluble en ambas fases y es además, de interés en la composición final del bio-oil. Esto se consigue trabajando con un aumento de las temperaturas o largos tiempos de reacción. El (MMF) se puede obtener también de manera directa (hidrogenólisis directa) a partir de temperaturas elevadas.
- En condiciones más severas se puede obtener guayacol (DMF o 2-metoxifenol) mediante decarbonilación. Si se produce la eliminación directa de los grupos metoxi del guayacol se puede producir el catecol (CAT) y el fenol mediante hidrogenólisis.

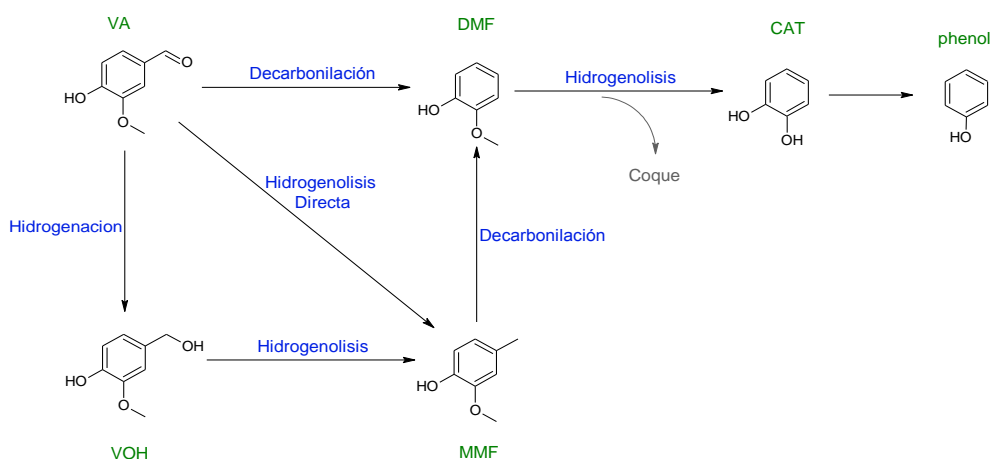


Fig. 1.9.- Hidrogenación de la Vainillina

El compuesto DMF solamente aparece cuando se trabaja con temperaturas de reacción superiores a los 200 °C. En este proyecto se trabaja con temperaturas más bajas a ésta, por lo que la investigación se centra en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis.

1.5.1 Catalizadores

La naturaleza de un catalizador, los elementos que forman parte de su estructura o el grado de oxidación de los mismos, son características que influyen en la reacción en la cual se va a emplear.

Los catalizadores se suelen agrupar según las características de las fases activas que lo componen, ya que la selección adecuada de la fase activa constituye el fundamento de un diseño correcto del catalizador. Así, para reacciones que conllevan fenómenos de transferencia de hidrógeno, son habituales metales con propiedades de conductores electrónicos como el Ni, Cu, Pd, Pt... Considerando los metales posibles para la reacción de HDO de la Vainillina, y los empleados habitualmente, los elementos activos utilizados en este estudio serán Ni, Cu, Co y Pd.

Los reactivos se adsorben sobre la superficie del metal en el transcurso de la reacción. Sin embargo, la fortaleza de la adsorción determina la actividad del catalizador.

La dispersión del metal sobre el soporte es otro factor importante del diseño, ya que una dispersión alta mejora el aprovechamiento del elemento activo y previene su sinterización. Por dicho motivo, el soporte debe tener elevada área superficial efectiva. Los compuestos más habituales como soporte son alúmina, sílice, zeolitas y carbón.

En el presente proyecto, los catalizadores deben ser capaces de actuar como surfactantes que generen emulsiones tipo w/o, ya que el reactivo se encuentra inicialmente en la fase polar. Por dicho motivo, el catalizador debe ser hidrofóbico, empleando soportes como sílice hidrofóbica (Aerosil R972), carbón mesoporoso y nanotubos de carbono de pared simple "singlewall nanotubes".

1.5.1.1 *Catalizadores nanohíbridos*

Los nanotubos de carbono (CNT) anclados en un soporte y con metal impregnado forman los denominados nanohíbridos tipo Metal/CNT/soporte. El soporte empleado es sílice, los CNT mejoran el área superficial y cambian la polaridad pudiendo llegar a hacer el conjunto hidrofóbico. El tipo de CNT determina sus propiedades, y por medio de baños ácidos se puede modificar la polaridad y el grado de cristalinidad y por tanto, la adsorción del elemento activo.

Mediante la impregnación de los CNTs, y/o del soporte, SiO₂, con nanopartículas metálicas, de paladio por ejemplo, se dispone de partículas sólidas que son capaces de estabilizar la emulsión, y simultáneamente, de catalizar selectivamente reacciones en la fase orgánica o en la fase acuosa (Crossley et al., 2010; Ruiz et al., 2011). Todo ello supone un proceso en el que ocurren, de forma simultánea y en ambas fases, procesos de transferencia de materia, catálisis y reacción química.

Los nanohíbridos tipo Me/CNTs/Soporte, son catalizadores heterogéneos para el proceso de HDO, a la vez que pueden mejorarlo al actuar como surfactantes formando una emulsión estable.

1.5.1.2 *Catalizadores biomorficos*

Los catalizadores biomórficos se basan en un material celulósico (madera, papel o algodón) impregnado con una disolución de la sal precursora del elemento activo. El material celulósico (denominado plantilla biomorfica) impregnado se descompone de tal forma que el material carbonoso resultante (soporte) mantiene la estructura física de partida, pero con las partículas metálicas distribuidas de forma homogénea y altamente dispersas.

El mecanismo, que incluye el hinchamiento de los poros de la celulosa, favorece la elevada área superficial del material carbonoso, y dicho hinchamiento se debe a la presencia de la disolución del precursor y a la concentración de la sal metálica.

Los catalizadores de óxidos metálicos sobre un soporte basado en una plantilla de celulosa han resultado ser estables térmicamente debido a su alta área superficial.

La distribución del tamaño de poros está influenciada por el material empleado como plantilla celulósica, la concentración de la sal precursora, la temperatura final de la calcinación de la plantilla y la velocidad de calentamiento utilizada (Shigapov et al., 2001).

El entendimiento de la síntesis de los catalizadores biomórficos requiere el estudio de la degradación térmica de cada uno de los componentes (celulosa y sal precursora) y del conjunto (plantilla biomorfica impreganda).

La aplicación tanto de los catalizadores nanohíbridos tipo Me/CNTs/Soporte como la de los catalizadores biomórficos (Me/C), se presenta como una novedosa área de estudio de reciente desarrollo (Crossley, S., Faria, J., Shen, M., Resasco, D.E. 2010; Shen, M., Resasco, D.E. 2009).

1.5.2 Fundamentos de la degradación térmica

La técnica más común utilizada para determinar el comportamiento térmico de una muestra es el análisis termogravimétrico (TG o TGA) y la derivada de la variación de peso respecto de la temperatura (DTG O DTGA). A partir de estos análisis se puede, obtener la cinética de los procesos de descomposición (Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. 2009; Doyle, C. D. 1962; Ozawa, T. 1965).

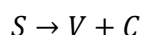
El análisis termogravimétrico se lleva a cabo en atmosferas inertes (pirolisis) o reductoras (fundamentalmente H_2) (Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. 2009; Ozawa, T. 1965). Se emplean normalmente termobalanzas que registran la variación de peso de la muestra en función de la temperatura, siempre en una atmosfera controlada.

La correcta interpretación de los datos obtenidos en los experimentos, puede proporcionar información sobre la composición del material, ordenes de reacción y constantes cinéticas.

En este proyecto se estudia la descomposición térmica para optimizar los parámetros de síntesis de los catalizadores biomórficos. Para el estudio se realizan los análisis TG de:

- Celulosa en polvo: componente principal de la plantilla biomórfica empleada.
- Papel de filtro: plantilla biomórfica compuesta por celulosa tratada.
- Papel de filtro impregnado en nitrato de níquel: material empleado para la síntesis del catalizador.

El modelo cinético más simple de descomposición de un compuesto corresponde a una reacción directa del tipo siguiente:



Donde S es el sólido inicial que se descompone en un residuo carbonoso (C) y volátiles (V) que incluyen gases y vapores. La irreversibilidad es debida a la condición de una corriente de gas de alimentación bien controlada que conduce el producto volátil hacia el exterior tan pronto como se forma.

1.5.3 Degradación térmica de la celulosa

La celulosa es el componente mayoritario de la biomasa y su empleo para obtención del papel es la aplicación más común. Mediante la descomposición térmica del papel de filtro se obtiene una materia carbonosa útil como soporte de catalizadores.

La estabilidad térmica de la celulosa es elevada debido a una estructura ordenada y fuerte de un polímero de glucosa sin ramificaciones (Fig 1.10).

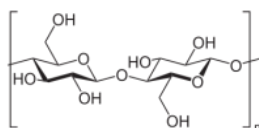


Fig. 1.10.- Estructura de la celulosa

El mecanismo de degradación o descomposición de la celulosa consta de varias etapas, donde la primera consiste en la eliminación de agua superficial a una temperatura inferior a 100°C, posteriormente sufre cambios estructurales, eliminación de agua estructural, desfragmentación por transglicosilación y carbonización.

Diferentes autores describen los procesos de forma similar (Sandu et al., 2003; Mamleev et al., 2006) siendo un posible esquema de la descomposición el que sigue (Fig. 1.1):

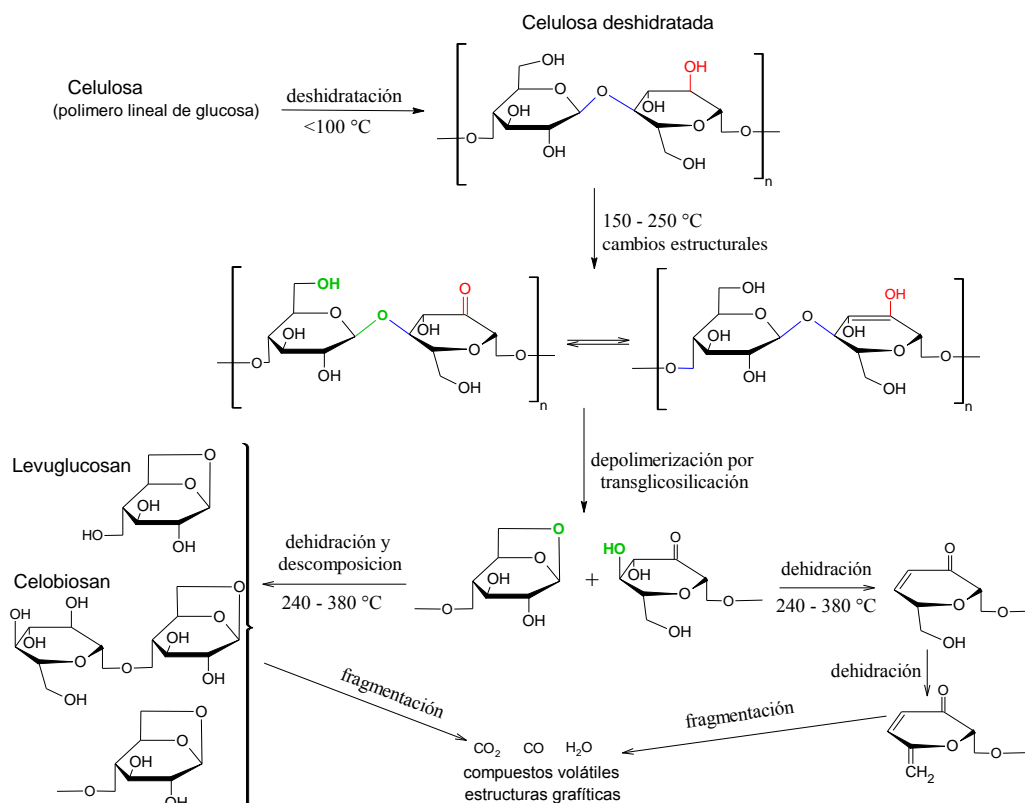


Fig. 1.11.-Pasos de descomposición de celulosa

Los estudios termogravimétricos muestran tres procesos de pérdida de masa, que se corresponden a: temperaturas inferiores a 100°C (primera etapa), rango de temperaturas entre 150-390°C (segunda etapa) y 380-470°C la tercera etapa (Sandu et al., 2003). A demás se obtiene degradación por craqueo funcional a más de 700°C de forma exotérmica, formando volátiles.

1. Primera etapa ($<100^{\circ}\text{C}$): Deshidratación. La pérdida de peso producida por liberación de aproximadamente un 10% en peso de agua enlazada superficialmente en la muestra de celulosa de forma endotérmica (Sandu et al., 2003; Yang et al., 2007).
2. Segunda etapa ($150-390^{\circ}\text{C}$): Dehidración. Se produce la eliminación de agua estructural con desfragmentación del polímero por rotura de enlaces C-O. En función del flujo de gas empleado el inicio de este proceso se puede desplazar a temperaturas de 210°C (Arseneau, 1971). La dehidración, que produce desprendimiento de CO_2 , CO , H_2 y agua, es un proceso lento.

El inicio de este proceso, según el flujo de gas empleado, se puede desplazar a temperaturas de 210 °C (Arseneau, D.F., 1971).

3. Tercera etapa (380-470°C): Depolimerización. La celulosa no reaccionada hacia levoglucosan sufre una reacción relativamente rápida y endotérmica a 270°C (Arseneau, 1971), dando lugar a H₂, CO₂, CO, CH₄. Se ha comprobado que a 380°C tiene lugar la pérdida mayor de masa y que la deshidratación continúa al mismo tiempo que ocurre la depolimerización.
4. A temperaturas elevadas tiene lugar el craqueo o fragmentación, dando lugar a compuestos volátiles.

Teniendo en cuenta las etapas anteriores, la temperatura de síntesis de los catalizadores biomorfoicos ha de estar por encima de la temperatura de depolimerización y por debajo de la temperatura de craqueo.

1.5.4 Degradación térmica del nitrato de níquel hexahidratado

Las condiciones de síntesis de los catalizadores biomorfoicos pueden favorecer un tamaño pequeño de las partículas metálicas (elementos activos) y una dispersión elevada. Estas características mejoran la reducibilidad y compensan la actividad catalítica de metales como el níquel frente a otros metales más caros como el paladio.

El estudio de la descomposición del Ni(NO₃)₂·6H₂O, en atmosfera de nitrógeno, se divide en varias etapas (Brockner, W., Ehrhardt, C., Gjokaj, M., 2007). Las dos primeras consisten en eliminación de agua, pero el nitrato de níquel no puede ser anhidro, por lo que queda con dos moléculas de agua. A continuación se lleva a cabo la descomposición, vía sales de níquel básicas, para la obtención de Ni₂O₃ a 250°C, temperatura a la que comienza la reducción a NiO.

La propuesta de mecanismo es la que sigue (Tabla 1.2):

Proceso	T (°C)	Δm (%)
Separación de agua		
1a) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$	43	12.3
1b) $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$	80	11.5
Descomposición parcial (oxidación y condensación parcial)		
2a) $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ni(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O + NO_2$	145	16.8
2b) $Ni(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O \rightarrow Ni(NO_3)(OH)_{1.5}O_{0.25} \cdot H_2O + \frac{1}{2}H_2O$	190	1.4
Descomposición		
3) $Ni(NO_3)(OH)_{1.5}O_{0.25} \cdot H_2O \rightarrow \frac{1}{2}Ni_2O_3 + HNO_3 + \frac{1}{4}H_2O$	250	29.8
Descomposición del óxido		
4a) $3Ni_2O_3 \rightarrow 2Ni_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$	250*	0.4
4b) $Ni_3O_4 \rightarrow 3NiO + \frac{1}{2}O_2$	300*	1.8
Pérdida de masa total		74%
*temperatura en la que comienza la reacción		

Tabla 1.2.- Descomposición termal del Ni(NO₃)₂·6H₂O en N₂ según bibliografía

La descomposición térmica en una atmosfera con presencia de hidrógeno (10 %H₂/ N₂) conlleva dos reacciones de reducción (Tabla 1.3). La primera puede darse también en atmosfera inerte según las condiciones del flujo y cuya pérdida de masa, incluyendo la etapa de descomposición del óxido (reacciones 4^a y 4b), es de 8 % (Brockner, W., Ehrhardt, C., Gjika, M., 2007):

Proceso	Reacción	T (°C)
Reducción	a) $Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni + 2NO_2 + O_2$	255*
	b) $3NiO + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow 3Ni + \frac{3}{2}H_2O$	262
*temperatura en la que comienza la reacción		

Tabla 1.3.- Reacciones del Ni(NO₃)₂·6H₂O en H₂/N₂ según bibliografía

1.6 Objetivos

Se pretende optimizar el proceso de refino de “bio-oil” y determinar las pautas principales de preparación de un material capaz de estabilizar la emulsión y catalizar reacciones de hidrodeoxigenación de diversos compuestos orgánicos contenidos en el “bio-oil”.

Los objetivos parciales son:

1.- Optimizar la síntesis del catalizador.

Los catalizadores biomorfoicos se encuentran en proceso de desarrollo, por lo que su síntesis requiere un estudio cinético de la plantilla biomorfoica a partir de la que se generan, mediante el uso de TGA. Se desarrollará un modelo cinético que describa la formación del soporte.

2.- Optimizar la actividad del catalizador.

Mediante el empleo de diferentes catalizadores biomorfoicos en una reacción modelo se determina el catalizador más activo y selectivo para dicha reacción.



Capítulo 2: Métodos experimentales

2.1 Técnicas de caracterización y análisis

El conocimiento de la composición global, superficial y estructural del catalizador utilizado es de gran importancia para el posterior estudio cinético. Es necesario el uso de distintas técnicas de caracterización para obtener una visión global del material que se analiza. A continuación se exponen las bases teóricas de forma resumida de las técnicas utilizadas en este proyecto. También se describe la técnica de análisis utilizada para conocer la composición de la alimentación y el avance de las reacciones estudiadas.

2.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite obtener información, a escala nanométrica, acerca de la morfología de un catalizador.

En este trabajo se ha hecho uso de esta técnica, fundamentalmente, para determinar la morfología y características de las partículas metálicas que son el elemento activo del catalizador.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se fundamenta en la interacción con la materia de un haz monocinético de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y manejado por distintas lentes electromagnéticas. El paso del haz de electrones a través de una muestra de bajo espesor da lugar, además del haz transmitido, a varios haces difractados. El enfoque de estos haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección en dos dimensiones de la porción de material observado.

Las muestras, tras estar en suspensión de etanol, se introducen en una rejilla de cobre y se espera a la evaporación del etanol.

El equipo empleado es FEI Tecnai T-20 microscope, operando a 200 kV.

2.1.2 Raman

La espectroscopia Raman aporta información a nivel molecular de la naturaleza de los enlaces químicos y de la simetría de una muestra.

El espectro vibracional “Raman” es único para cada tipo de material y sirve como una “huella digital”. Por lo tanto, esta técnica puede ser utilizada como un medio identificativo, dado que el conjunto de vibraciones atómicas es específico para cada fase de un compuesto.

El fundamento de esta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz láser cuya longitud de onda puede ir desde el UV hasta el IR. La interacción entre la radiación incidente y la muestra a estudio produce una excitación de las moléculas.

A esta excitación le sigue un proceso de relajación hacia un estado de energía más estable, que puede darse de dos formas distintas:

- a) Las moléculas regresan al estado energético en el que se encontraban, liberando una energía igual a la absorbida, lo que sucede en la mayoría de los casos y constituye la dispersión elástica.
- b) Las moléculas no regresan a su estado de energía inicial, por lo que liberan una energía diferente a la absorbida. Este tipo de dispersión, conocido como dispersión inelástica, es la base del fenómeno Raman.

En este trabajo, la espectroscopía Raman se ha empleado para determinar el tipo de carbón existente en el catalizador y el equipo utilizado es WiTec Alpha300 Confocal Raman Microscope con un láser de excitación de 532 nm.

2.1.3 Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía de gases es, en esencia, una técnica de separación de los componentes de una mezcla que puedan ser volatilizados sin descomponerse y que se miden a continuación por medio de un detector. Permite conocer los compuestos que forman la mezcla a medir de manera cualitativa y cuantitativa.

El método consiste básicamente en separar los componentes de la muestra a analizar y hacerlos pasar por una columna (normalmente de vidrio o metal), que contiene una capa microscópica de una fase estacionaria (que generalmente es líquida sobre un soporte sólido inerte, pero también puede ser sólida).

La muestra se inyecta a elevada temperatura, y una vez en estado gas, pasa a través de la columna, donde son arrastrados por un gas inerte llamado gas portador (gas de arrastre o fase móvil). La elección del gas portador generalmente depende del tipo de detector usado.

Cada analito (componente) al avanzar por la columna interactúa con la fase estacionaria de manera diferente, por eso, algunos se ven más retenidos que otros dentro de la columna y tardan más en salir. El tiempo que permanece un componente dentro de la columna se denomina tiempo de retención. Los componentes básicos de un cromatógrafo son:

- 1.- Sistema de inyección de muestra: volatiliza la muestra y la introduce al flujo de gas de arrastre.
- 2.- Columna. Puede ser empaquetada o capilar y su longitud puede oscilar entre 2 y 60 m.
- 3.- Detector: produce una señal electrónica medible en el momento en el que un analito eluye fuera de la columna.

El cromatógrafo empleado durante este trabajo es un HP 7820A GC, con una columna capilar de polietilen glicol (HP-INNOWAX) de 60 m x 0.32 mm x 0.25µm nominal de Hewlett Packard.

2.2 Equipo de ultrasonidos

Los equipos de ultrasonidos se pueden emplear como homogeneizadores, ya que reducen las partículas pequeñas en un líquido para mejorar la homogeneidad y la estabilidad. Estas partículas (fase dispersa) pueden ser sólidos o líquidos.

La cavitación ultrasónica genera un alto cizallamiento que rompe aglomerados de partículas en partículas dispersas y forma burbujas a partir del líquido cercano a la fuente de cavitación. Se provocan ondas de choque intensivas en el líquido circundante a partir de las burbujas de cavitación, lo que implica una dispersión de las burbujas con las partículas. Las partículas individuales (y las burbujas) se mantienen unidas por fuerzas de atracción de distintas naturaleza (física y química), incluyendo fuerzas de van der Waals y tensión superficial.

El equipo consta de un controlador digital en el que se seleccionan los parámetros de funcionamiento (porcentaje de potencia, tiempo, pulsos...) y una sonda conectada por un convertidor. El convertidor (o transductor) transforma la señal proveniente del controlador en energía mecánica, la cual pasa a la sonda. La sonda está formada por un elemento conocido como sonotrono o "horn" que se encarga de amplificar la energía y una punta extraíble con superficie radiante que es la encargada de irradiar la energía acústica en la muestra (en nuestro caso, líquido).

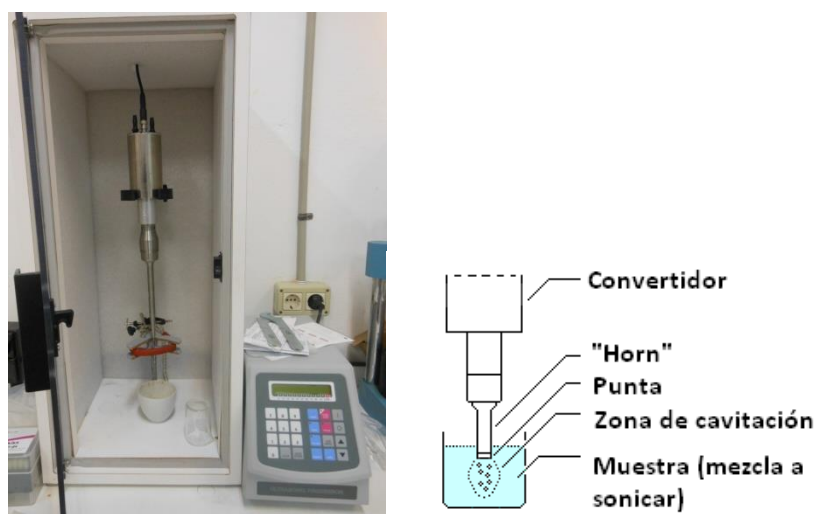


Fig. 2.1.- Equipo de ultrasonidos

El equipo en el que se forman todas las emulsiones necesarias durante el desarrollo del proyecto es un procesador ultrasónico modelo GEX-750 ultrasonic processor de Cole-Parmer con una sonda (o punta) de 3 mm de diámetro.

2.3 Sistemas de reacción

2.3.1 Sistema termogravimétrico

El sistema termogravimétrico se emplea en la realización de los ensayos de descomposición de diversos materiales para optimizar la síntesis de catalizadores con plantilla biomorfa.

La termobalanza permite determinar la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura y del tiempo. Con este sistema se obtienen los perfiles de formación de los depósitos carbonosos bajo diferentes condiciones de operación (temperatura, atmosfera inerte o reductora).

La termobalanza es un equipo comercial C.I. Electronics Ltd. (U.K.), modelo MK2-M5 vacuum head (Fig. 2.2). Consta de las siguientes partes fundamentales: 1) cuerpo de la termobalanza, 2) horno, 3) sistema de medida y control de temperatura, 4) sistema e adquisición y registro de datos, 5) alimentación (sistema de medida y control automático de flujo de gases de entrada).

El sistema de adquisición, registro de datos y control de apertura y cierre de válvulas, se realiza automáticamente mediante un software computarizado realizado por el servicio informático de la Universidad de Zaragoza, el cual permite la lectura simultánea de la temperatura y peso, con una velocidad de registro entre 1-100 datos por minuto.

La cabeza de la balanza, donde se aloja el elemento de medida, está construida en aluminio y tiene forma cilíndrica (Fig. 2.3). En su parte inferior posee tres orificios, dos de ellos permiten el acceso a los brazos de la balanza, donde cuelgan el platillo de contrapeso y el de la muestra. Por el tercer orificio se alimenta el N₂ que permite la refrigeración de los elementos de medida de la balanza.

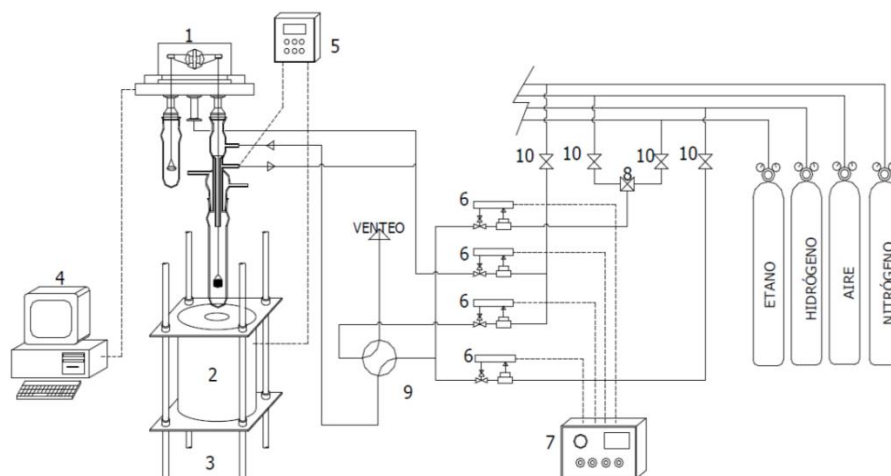


Fig. 2.2.- Representación esquemática de la termobalanza

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------|
| 1.-Cuerpo de la Termobalanza | 8.-Válvula de tres vías |
| 2.-Horno | 9.-Válvula de cuatro vías |
| 3.-Sistema de elevación del horno | 10.-Válvulas de alimentación |
| 4.-Adquisición de datos | |
| 5.-Control de Temperatura | |
| 6.-Medidores de flujo másico | |
| 7.-Control de flujo | |

El elemento de medida (brazo de la balanza) es un sistema de autocompensación, guiado por una célula fotoeléctrica que mide la desviación del brazo de la balanza respecto del punto de equilibrio, basándose en la diferencia de intensidad luminosa recibida por el detector. En el momento en que se conecta el ordenador, que actúa como sistema de lectura y registro de datos, un fiel construido en ágata, situado en el punto central del brazo de la balanza, lo equilibra.

El equipo está diseñado para un peso máximo de muestra de 5 g y es capaz de soportar una diferencia de peso máximo entre ambos brazos de 500 mg. Su sensibilidad es de 0.1 μg .

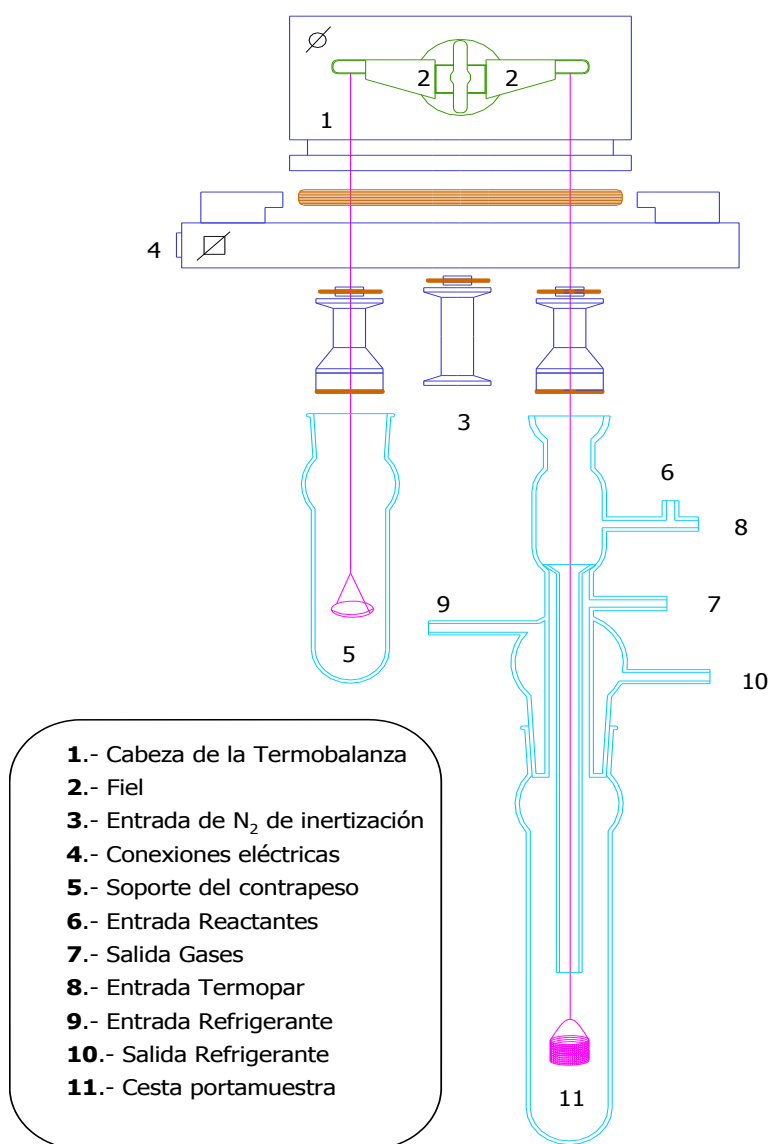


Fig. 2.3.- Cuerpo de la termobalanza

Los orificios situados en la parte inferior de la cabeza de la balanza permiten acoplar dos recipientes, que alojan el contrapeso y la muestra. El recipiente donde se aloja el contrapeso está construido en vidrio, ya que no debe soportar altas temperaturas. El contrapeso está situado en un soporte de cobre que cuelga del brazo izquierdo de la balanza por medio de una varilla de aluminio.

El recipiente que contiene la muestra está construido en cuarzo y está diseñado para soportar temperaturas de 1200 °C. Entre éste y el orificio derecho de la cabeza de la balanza existe otro elemento de vidrio que permite la entrada de productos y la salida de reactivos del recipiente que contiene la muestra. La entrada de reactantes se realiza por la parte interior del tubo en forma de embudo, situado en el interior de este elemento.

La salida de productos tiene lugar por el espacio anular que queda entre el tubo en forma de embudo y la pared externa del elemento. Además, existe un dispositivo de refrigeración por donde se puede hacer circular un líquido refrigerante si es necesario.

Del brazo derecho de la balanza, y a través del tubo interior en forma de embudo, cuelgan varias varillas de cuarzo que sostienen el soporte donde se coloca la muestra. Todas tienen un diámetro de 0,3 mm y longitud variable. En el extremo inferior de la última varilla está suspendido el cabestrillo sobre el cual se coloca la cesta que porta la muestra.

Para ubicar la muestra se utiliza una “cestilla” de cuarzo de 10 mm de radio y 10 mm de altura.

2.3.2 Reactor de lecho fijo

En esta instalación se realizan las reacciones de calcinación y reducción de los catalizadores, puesto que el metal debe estar en su estado reducido para ser activo. También se emplea para la síntesis de los catalizadores tipo Metal/Carbón. El equipo consta, básicamente, de un sistema de alimentación y control del flujo de entrada (medidores y controladores de flujo másico), un reactor de cuarzo y un sistema de control y medida de la temperatura (termopar y controlador de la temperatura del horno).

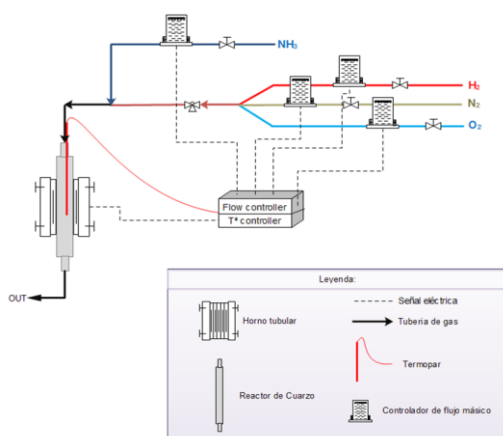


Fig. 2.4.- Esquema general del equipo de reacción en lecho fijo

2.3.3 Reactor a presión

Es un reactor comercial Parr 4590 que puede trabajar con una presión máxima de 3000 bar y una temperatura de hasta 350 °C.

En este sistema experimental se han llevado a cabo las reacciones de hidrogenación con los catalizadores sintetizados. Consta de un vaso de acero inoxidable y una cabeza que cierra herméticamente el vaso del reactor.

La cabeza del reactor está equipada con:

- 1.- Un manómetro para medición de la presión en el interior
- 2.- Un motor de agitación con una varilla de agitación mecánica
- 3.- Entrada de gases al reactor
- 4.- Válvula de control de salida de gases (de la parte superior del reactor)
- 5.- Entrada de líquidos (al fondo del reactor) que está conectada a un inyector consistente en un depósito de acero inoxidable que alberga el reactivo
- 6.- Un termopar para el control de temperatura
- 7.- Un disco de ruptura o de seguridad en caso de producirse sobrepresión

Un horno cilíndrico se sitúa alrededor del vaso de reacción permite el calentamiento, conectado a un controlador Parr 4848 que emplea el termopar situado dentro del reactor, como elemento de control.

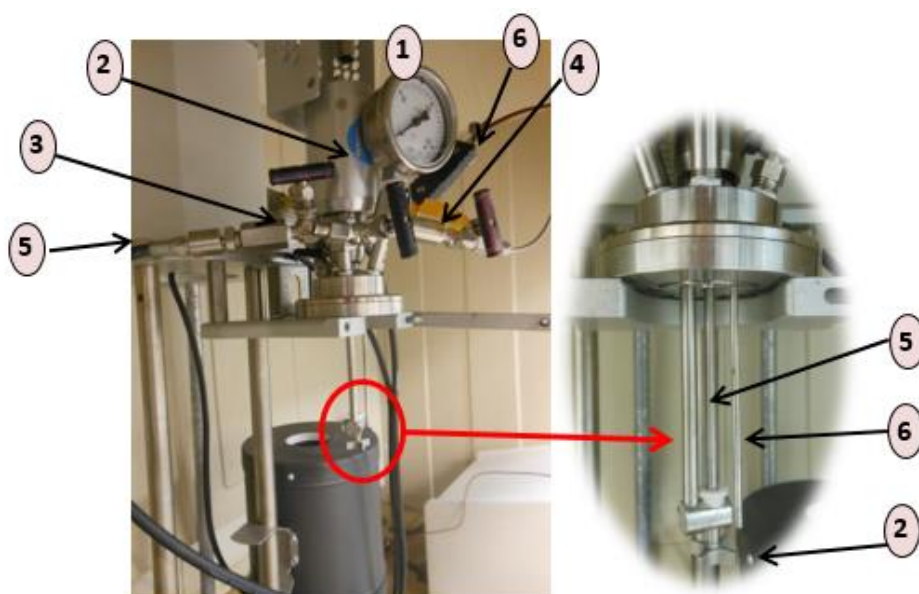


Fig. 2.5. Reactor Parr de alta presión

2.4 Procedimientos Experimentales

2.4.1 Formación de emulsión

Para la formación de una emulsión se prepara una mezcla con los componentes de la misma. Los pasos a seguir para formarla son los siguientes:

1. Se pesa una cantidad determinada del sólido que actúa de surfactante. En este proyecto será el catalizador de la reacción.

La concentración de catalizador será la menor cantidad posible que forme una emulsión estable, ya que actúa también como emulsionante (por debajo de 2 g/L la emulsión es inestable).

2. Se añaden los volúmenes requeridos, según en ensayo a realizar, de disolución acuosa (o agua destilada) y de disolución orgánica (o disolvente).

Puesto que el bio-oil contiene una cantidad de agua variable (30 - 40%), se puede adicionar agua hasta el 50% en todos los casos, por lo que el volumen de agua destilada empleado en la reacción modelo será el mismo que el empleado de fase orgánica (decalina), es decir, la relación agua/decalina es 1:1 (15mL de agua destilada y 15mL de decalina).

3. El vial con la mezcla se sitúa en el equipo de ultrasonidos y se sumerge en agua y hielo para evitar que se eleve la temperatura. Se enciende el equipo de ultrasonidos con la potencia y tiempo deseados.

Debe tenerse en cuenta que el vial empleado para la formación de la emulsión ha de tener siempre las mismas dimensiones (diámetros interno y externo, diámetro del cuello del vial, altura y simetría) y estar construido en el mismo material (vidrio).

También es importante que la punta del brazo del equipo de ultrasonidos sea siempre la misma o de igual geometría y dimensiones, y que se encuentre a la misma profundidad en la mezcla a emulsionar.

Tanto el vial como el equipo de ultrasonidos influyen en la aireación de la mezcla durante el proceso de sonicado, y por tanto afectan a la distribución de las gotas formadas como fase dispersa y a la fracción formada.

Se recomienda trabajar a amplitudes bajas para no modificar el catalizador con la energía empleada y proteger al equipo, por lo que para la formación de emulsión de reacción se utilizará una amplitud de 25% durante 30min.

2.4.2 Estudio de la Plantilla biomórfica

Como se ha comentado en la introducción, los catalizadores biomórficos son unos materiales aún en desarrollo, cuya síntesis se realiza por la degradación/descomposición térmica de material celulósico, en el que se ha impregnado la fase activa del catalizador, por lo que el estudio termogravimétrico de descomposición de la plantilla sirve para determinar las condiciones de síntesis.

1.- Se calibra la balanza, pasando un flujo de nitrógeno por la cabeza y el cuerpo de la balanza, igual al flujo total que se empleará en el experimento.

2.- Se coloca en una cestilla de cuarzo 100 mg de la muestra a degradar (si tiene poca densidad, 50 mg).

3.- Se sitúa la cestilla en el brazo derecho de la balanza (posición de la muestra) y se cierra la carcasa asegurando que la cestilla no toque la pared del recipiente.

4.- Se eleva el horno colocándolo en su posición de calentamiento, y se programa en el “software” la secuencia de trabajo (flujo de cada gas, temperatura de la etapa o rampa de calentamiento de la etapa, tiempo que dura la etapa).

El programa empleado para la degradación térmica consta de dos etapas (Fig. 2.6): eliminación de agua superficial de la muestra (secado y deshidratación) y degradación térmica.

El periodo de deshidratación de la muestra es necesario para que la pérdida de peso por dicho proceso no interfiera en la degradación. Se realiza en atmosfera inerte (de nitrógeno) para evitar reacciones indeseadas.

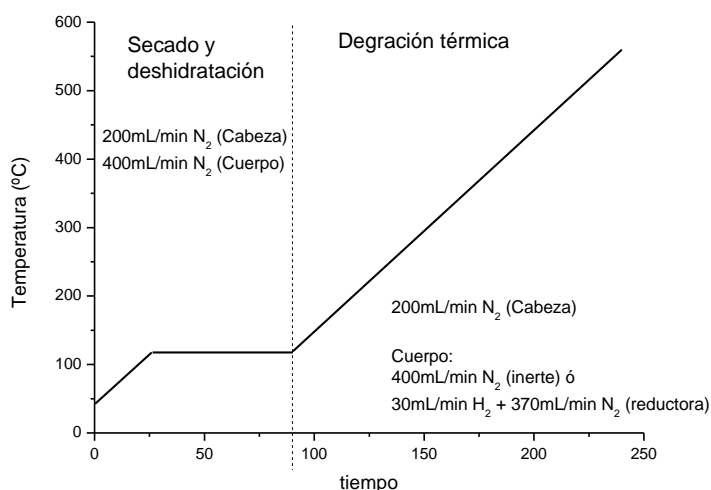


Fig. 2.6.- Esquema de trabajo para degradación térmica

En la etapa de degradación térmica se aumenta la temperatura de la muestra con una velocidad de calentamiento constante (por ejemplo, 5 °C/min) en función del experimento realizado y en presencia de una determinada atmosfera de la que se quiere determinar su efecto sobre el proceso: inerte (100 % N₂) o reductora (5 % H₂ en N₂).

2.4.3 Síntesis de catalizadores

Se emplean tres tipos diferentes de catalizador: metal sobre Aerosil R972, metal sobre nanotubos de carbono soportados en sílice (denominados nanohíbridos) y catalizadores biomórficos (generados a partir de una plantilla biomorfica).

2.4.3.1 Me/soporte

El método más empleado para preparar catalizadores de metal soportado es por impregnación según el método de humedad incipiente, siendo los metales más frecuentes en HDO níquel, cobalto y paladio.

Para la preparación de catalizadores bimetálicos se hace una co-impregnación simultánea de ambos metales, ya que éstos tienen un número atómico próximo (ej: Ni y Cu).

Este método, generalmente, se utiliza cuando el metal activo es soportado por óxidos metálicos como por ejemplo SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, MgO, MgAl₂O₄, ZnO, ZnAl₂O₄.

Estos soportes deben de cumplir una serie de cualidades como tener una buena estabilidad térmica y química, así como presentar un área superficial elevada. Las principales ventajas que presenta este método de preparación de catalizadores se resumen en los siguientes puntos:

1. Reduce la cantidad de metales nobles a utilizar en el catalizador como metales activos, por lo que disminuye el precio del catalizador.

2. Aumenta el área superficial del metal activo (mayor dispersión).
3. Se consigue un incremento tanto de la estabilidad térmica como de la estabilidad química del catalizador.

Se toma como soporte sílice hidrofóbica, empleada también en la formación de emulsiones. Como ventajas de emplear el Aerosil R-972 como soporte destacan el área superficial y el tamaño de partícula, que permiten una incorporación de metal elevada y una gran facilidad para la formación de emulsiones estables tipo w/o.

Los catalizadores empleados son los que figuran en la Tabla 2.1:

Metal	Carga (%wt)	Soporte	Nombre
Co	5	Aerosil R972	Co/A
CoCu	5/5	Aerosil R972	CoCu/A
NiCu	5/5	Aerosil R972	NiCu/A

Tabla. 2.1.- Catalizadores de metal soportado

En este trabajo, las etapas de secado y calcinado se han llevado a cabo de la siguiente manera:

- a) Etapa de secado: 70 °C durante 1 hora en estufa
- b) Etapa de calcinado:
 - b1) 100 °C durante 1 hora en mufla
 - b2) 600 °C durante 3 horas en reactor de flujo

Antes de la reacción, debe realizarse la activación de las nanopartículas de catalizador. Dado que el metal activo se deposita sobre las paredes de los poros del soporte en su forma oxidada, se hace necesaria una etapa de reducción mediante una corriente de H₂.

La reducción se efectúa en el reactor de lecho fijo, calentando en atmósfera de nitrógeno a 10 °C/min hasta 500 °C, entonces se establece un flujo al 5 % hidrógeno durante 1 hora a 500 °C. Se enfría en flujo de nitrógeno para evitar que se re-oxide el metal.

2.4.3.2 Me/NH

El método empleado en la síntesis es la impregnación a humedad incipiente utilizando como soporte nanotubos de carbono tipo “single-wall” soportados en sílice, obtenidos por el método CoMoC (Resasco *et al.*, 2002). El descubrimiento de los nanohíbridos como catalizadores es de aplicación reciente y su empleo en reacciones de HDO está en desarrollo.

Los catalizadores empleados son los que aparecen en la Tabla 2.2:

Metal	Carga (%wt)	Soporte	Nombre
Co	5	NTC/SiO ₂	Co/NH
Pd	1	NTC/SiO ₂	Pd/NH

Tabla. 2.2.- Catalizadores nanohíbridos

Las etapas de secado y calcinado son idénticas a las utilizadas con los catalizadores Me/soporte descritas en el punto anterior.

El paladio y de cobalto se reducen fácilmente y por lo tanto los catalizadores nanohíbridos no requieren de la etapa de reducción durante su síntesis.

2.4.3.3 Catalizadores biomórficos

Los materiales biomórficos son una nueva generación de catalizadores cuyo soporte celulósico (madera, papel o algodón) se obtiene por descomposición, de forma que el carbón residual resultante mantiene la estructura física de partida pero con las partículas metálicas distribuidas de forma homogénea y altamente dispersas.

En esta investigación se emplea un disco de papel de filtro (Prat Dumas 210) que hace de plantilla biomorfica y se impregna por inmersión en una disolución acuosa de nitrato del metal, que se desea como elemento activo, durante 30 segundos.

Cada papel de filtro, secado a 80 °C para quitarle la humedad, pesa sobre 660 mg y absorbe 1.5 mL de agua destilada. Los metales estudiados como elementos activos son los mostrados en la Tabla 2.3:

Metal	Carga (%wt)	Nombre
Ni	5	Ni/CB
NiCu	5/5	NiCu-1/CB
NiCu	5/2	NiCu-2.5/CB
NiCu	5/0.4	NiCu-12.5/CB
NiCu	5/0.5	NiCu-10/CB
Pd	1	Pd/CB
PdCu	1/0.4	PdCu-2.5/CB
PdCu	1/0.1	PdCu-10/CB
Cu	5	Cu/CB

Tabla. 2.3.- Catalizadores Biomórficos

La concentración de la disolución se prepara de forma que la carga metálica sea la deseada (sabiendo el agua que adsorbe el papel de filtro y el peso de la materia carbonosa residual del papel una vez descompuesto en condiciones de síntesis). Las cantidades de la sal precursora de la disolución (nitrato del metal activo), con la que se impregna el papel de filtro, considerando 10 mL de disolución, son las mostradas en la Tabla 2.4:

Metal y carga (%)	Cantidad (mg)
Ni 5%	1047.4 mg Ni
Ni 5% y Cu 5%	1047.4 mg Ni + 815.5 mg Cu
Ni 5% y Cu 2%	1047.4 mg Ni + 310.4 mg Cu
Ni 5% y Cu 0.5%	1047.4 mg Ni + 82.42 mg Cu
Pd 1% y Cu 0.4%	226.18 mg Pd + 19.78 mg Cu
Pd 1% y Cu 0.1%	226.18 mg Pd + 16.82 mg Cu
Pd 1%	226.18 mg Pd

Tabla. 2.4.- Disoluciones para catalizadores biomórficos (en 10 mL)

Los discos impregnados se colocan en estufa a 80 °C para acelerar el proceso de secado, llegando a dicha temperatura con una rampa de 4 °C/min para evitar que la concentración del precursor se acumule en los bordes.

Posteriormente, el papel impregnado seco, se lleva a 500 °C en un reactor de lecho fijo, con un flujo de 300 mL/min de 5 % H₂ en N₂ y se deja durante 30 min, a una velocidad de calentamiento de 42 °C min⁻¹. Este proceso produce la degradación térmica de la plantilla biomorfica que da como resultado un material carbonoso. Además, el nitrato de metal se descompone y al realizarse en presencia de hidrógeno, se reduce el metal. Por ello, no es necesaria la activación del catalizador por reducción en el reactor de flujo.

2.4.4 Estudio de Reacción HDO en reactor Parr

Los pasos a seguir para la reacción son los detallados a continuación:

- 1.- Síntesis del catalizador (descrito en el apartado 2.4.3)
- 2.- Formación de emulsión (descrito en el apartado 2.4.1)
- 3.- Estabilización de la emulsión en el reactor
- 4.- Reducción/Activación “in-situ”
- 5.- Alimentación del reactivo
- 6.- Reacción química
- 7.- Separación de fases y análisis

Estabilización de la emulsión en el reactor

La emulsión, formada por catalizador, fase orgánica y fase acuosa, se deposita en el reactor a presión y se deja en reposo para estabilizarla en atmosfera de nitrógeno y así evitar la re-oxidación del metal del catalizador.

Se ha comprobado que entre 30 min y 24 h de reposo los resultados experimentales no varían, por lo que se decide estabilizar la emulsión durante 30 min.

Reducción/Activación “in-situ”

Para los catalizadores Me/Aerosil se lleva a cabo la activación “in-situ”, ya que durante la formación de emulsión han perdido actividad. Esto se debe a la oxigenación del sistema durante la agitación a alta velocidad que se genera en el equipo de ultrasonidos.

Con una velocidad de agitación de 600 rpm, se purga el reactor introduciendo H₂ en el interior del mismo hasta alcanzar una presión de 15 bar. Se lleva la temperatura hasta 100 °C en un periodo de 40 min y se deja 1 hora de reducción a dicha temperatura.

Los nanohíbridos requieren de la reducción “in-situ” ya que no se realiza la pre-reducción en el reactor de flujo. Se procede como el caso de los catalizadores tipo Me/soporte pero se deja 3 horas de reducción a 100 °C.

En el caso de los catalizadores biomorficos, pierden actividad durante la formación de emulsión, al igual que ocurre con los catalizadores tipo Me/soporte, sin embargo, la alta dispersión y el tamaño nanométrico de las partículas metálicas implican una fácil reducibilidad del catalizador.

Se ha comprobado, realizando experimentos con y sin reducción “in-situ”, que el hidrógeno introducido para la reacción actúa como activador y como reactivo de la HDO, por lo que no requiere reducción “in-situ”.

Alimentación del reactivo

Como reactivo para el test catalítico se emplea vainillina, ya que es un compuesto frecuente en el bio-oil y es parcialmente soluble en ambas fases, por lo que se encuentra tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica y la separación de ambas fases no conlleva una ventaja en su tratamiento.

Cuando se realiza la reducción “in-situ”, se purga el reactor con N₂ y se reduce la presión a 1 bar. Posteriormente se abre la válvula que permite el paso de la disolución de reactivo, 10 ml de disolución acuosa de vainillina hasta el interior del reactor. Como el interior del reactor está a 1 bar de presión, y la línea de gas (N₂) en la que se encuentra la disolución de reactivo se encuentra a unos 5 bar, esta diferencia de presión asegura el correcto vertido del reactivo a la mezcla reaccionante (emulsión).

Tras la alimentación del reactivo, en el reactor hay 25 mL de fase acuosa y 15 mL de fase orgánica, es decir, un 62.5 % de fase acuosa, similar a la fracción de agua presente en el bio-oil.

En el caso de emplear catalizador biomorfo, el reactivo se introduce en el reactor junto con la emulsión como se ha descrito anteriormente.

Reacción Química

En las reacciones de HDO en emulsiones se ha estudiado la aplicación de nanohíbridos con condiciones de trabajo moderadas: 100-150 °C y 15-100 bar de hidrogeno (Shen, M., Resasco, D.E., 2009; Crossley *et al.*, 2010; Faria, J., Ruiz, M.P., Resasco, D.E., 2010; Ruiz, M.P., *et al.*, 2011).

La reacción se ve mejorada por una elevada agitación ya que se favorece la transferencia de materia y el contacto del reactivo con el catalizador. Sin embargo, la agitación vigorosa (≥ 1000 rpm) da lugar a la rotura de las gotas de la emulsión y a la formación de nuevas gotas mucho mayores procedentes de la fase libre acuosa. La velocidad utilizada durante la reacción es de 600 rpm.

Se estabiliza el reactor a 100 °C, 600 rpm y 5 bar de atmósfera inerte. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se cargan 15 bar de hidrógeno comenzando la reacción en dicho instante. Finalizado el tiempo establecido de reacción, para interrumpir la hidrogenación se disminuye rápidamente la temperatura y la atmósfera de H₂ es remplazada por 5 bar de N₂.

Separación de fases y análisis

Una vez extraída la mezcla de reacción se dispone de tres fases: fase acuosa libre, emulsión y fase orgánica libre. Para romper la emulsión se filtran los 40 ml de producto (30 ml de emulsión + 10 ml de disolución de reactivo) a través de un filtro de nylon de 5 μ m. Una vez realizado este paso, se tiene una mezcla bifásica agua-decalina con una interfase continua.

Se toman dos muestras con la ayuda de una jeringuilla, una de la fase acuosa y otra de la fase orgánica, y se filtran nuevamente mediante un filtro de teflón de 0,22 μ m para eliminar los restos de partículas de catalizador

que no hubiesen sido eliminados tras la primera filtración. Finalmente, las muestras tomadas se analizan mediante un GC – FID.



Capítulo 3: Catalizadores Biomorficos y Test Catalítico

Los resultados experimentales obtenidos en este proyecto responden a cada uno de los dos objetivos parciales descritos en el punto 1.6: optimizar por un lado la síntesis y por otro la actividad del catalizador. Estos resultados se estructuran en los siguientes apartados:

- Estudio de la síntesis de catalizadores biomórficos: Los materiales biomórficos se obtienen a partir de la degradación térmica, y puesto que las condiciones y el método de síntesis influyen en las características y propiedades del catalizador, se estudia la cinética de la degradación térmica de dos tipos de celulosa y la influencia de la presencia de una sal precursora de metal, la velocidad de calentamiento y tipo de atmósfera.
- Test catalítico: Se comparan los catalizadores empleados en bibliografía para la HDO de la VA, con catalizadores sintetizados por impregnación del emulsionante (Aerosil R-972) y con los catalizadores biomórficos.

3.1 Síntesis de catalizadores Biomórficos

Los catalizadores biomórficos son materiales, que como se ha mencionado en el apartado 02, están actualmente en etapa de desarrollo. Por este motivo, se requiere de un estudio previo con el que determinar sus condiciones óptimas de síntesis.

Debido a que la preparación de estos catalizadores se realiza por medio de la degradación térmica de una plantilla biomórfica, los dos parámetros más influyentes que se deben estudiar son la temperatura de degradación y la rampa de calentamiento de la plantilla.

La cinética de la degradación térmica del material, se ve influida por la presencia de la sal precursora del elemento activo y los constituyentes propios del papel. Por dicho motivo se estudia mediante análisis termogravimétrico cada una de las sustancias que forman la plantilla biomórfica:

- celulosa en polvo
- papel de filtro (Prat Dumas 210): material de celulosa con trazas de aditivos no descritos en su composición comercial.
- plantilla biomórfica tipo: papel de filtro impregnado en nitrato de níquel

También se realizan los ensayos con nitrato de níquel comercial en polvo para determinar el efecto del níquel en el estudio de la plantilla biomórfica tipo.

En bibliografía, se ha estudiado y analizado la descomposición térmica de la celulosa (apartado 1.5.3) y del nitrato de níquel (apartado 1.5.4), sin embargo, la descomposición térmica de ambos compuestos a la vez (celulosa y nitrato de níquel) puede modificar el comportamiento respecto a los compuestos por separado. En el presente trabajo se parte de los mecanismos y datos bibliográficos.

El estudio cinético se realiza empleando una termobalanza (apartado 2.2.1), con la que se obtienen las curvas TG-DTG (termogravimétricas – derivada de la curva termogravimétrica) para la degradación térmica. Son más fiables los datos con velocidades de calentamiento lentas, ya que un aumento rápido de la temperatura puede mostrar un retardo en la señal masa-temperatura y se ve afectada por la inercia del calentamiento.

La ecuación cinética de una sola etapa (Ec. 3.1) y la ley de Arrhenius (Ec. 3.2) proporcionan una descripción adecuada del proceso de descomposición térmica en términos del modelo de reacción:

$$\frac{dm}{dt} = k_{dt} \cdot f(m) \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$k_{dt} = A_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R_g \cdot T}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Siendo m la masa residual en cada instante, k_{dt} la constante de velocidad de reacción de la descomposición térmica, $f(m)$ la función de masa, A_0 el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación, R_g la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

La temperatura de la muestra es proporcional al tiempo, ya que la velocidad de calentamiento es constante para cada experimento, por lo que:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Al sustituir las ecuaciones 3.2 y 3.3 en la ec. 3.1 se obtiene la ecuación cinética para la reacción de una etapa:

$$\frac{\beta \cdot dm}{dT} = \left(A_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R_g \cdot T}} \right) \cdot f(m) \quad \text{Ec. 3.4}$$

Las técnicas desarrolladas para la evaluación de los parámetros cinéticos de análisis termogravimétricos no-isotermos se pueden dividir en “modelos de ajuste” (que son modelos de análisis de datos) y en “modelos libres”.

Con los “modelos libres” no es necesario asumir una cinética de reacción y los parámetros cinéticos se obtienen en función de la conversión o de la temperatura. Dentro de este tipo de modelos son los métodos isoconversionales los que asumen un grado de conversión constante y por tanto que la velocidad de reacción depende exclusivamente de la temperatura. Así, permiten estimar la energía de activación, E_a , en función de la conversión independientemente del modelo de reacción, $f(\alpha)$.

La ventaja de los métodos isoconversionales frente a modelos de análisis de datos es la sencilla aplicación de los modelos. Sin embargo, tienen varios inconvenientes entre los que cabe destacar:

- son aproximaciones
- ajustan la energía de activación con un solo dato de la curva
- no son correctos para modelos con reacciones complejas
- no dan información cinética, sólo informan de la energía de activación

Los modelos de ajuste requieren de la suposición inicial de un mecanismo, o el conocimiento del mismo, para asumir una cinética de reacción. Consideran todos los puntos de la curva TG y no emplean aproximaciones, por lo que en general se consideran más exactos que los modelos libres.

En este proyecto se realiza un modelado integral de análisis de datos para obtener la cinética de descomposición.

Método integral de análisis de datos

El ajuste se realiza en el rango de temperaturas que va desde 110°C en adelante, ya que de esta forma se excluye la etapa de deshidratación de la muestra (eliminación del agua superficial).

Los estudios sobre pirolisis de celulosa son abundantes, por lo que se toman revisiones bibliográficas para su estudio (Orfao et al., 1999; Lin et al., 2009; Cho et al., 2010; Serbanescu, 2014).

Aunque los datos sobre cinética y mecanismo son diversos y no hay consenso al respecto, se considera la depolimerización como la reacción de mayor pérdida de masa con una cinética de primer orden cuya energía de activación es elevada (200 kJ/mol aprox.). La primera etapa (reacción) del mecanismo corresponde a la deshidración, lo que implica un proceso lento entre 200°C y 500°C (apartado 1.5.3). La segunda etapa es rápida y se da alrededor de los 320-350°C y es la depolimerización.

La menor temperatura de iniciación para la reacción de deshidración, respecto del proceso de depolimerización, indica una energía de activación (E_{a1}) menor que la de energía de depolimerización (E_{a2}).

Si m_f es la masa final de la muestra, m la masa en el instante “t” y m_0 la masa inicial, se define la m como la masa total resultante de la suma de la masa de cada etapa de reacción (ya que son paralelas y el producto de una no se convierte en reactivo de la otra):

$$m = \sum_{i=1}^N m_i \quad \text{Ec. 3.5}$$

Por lo que, según la ec. 3.5, se deduce:

$$m_0 = \sum_{i=1}^N m_{0,i} \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$m_f = \sum_{i=1}^N m_{f,i} \quad \text{Ec. 3.7}$$

El porcentaje de pérdida de masa debida a cada etapa se define como:

$$\% \text{Pérdida} = \frac{m_{0,i} - m_{f,i}}{m'_0} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde m'_0 es la masa inicial de la muestra una vez deshidratada y $m_{0,i}$ el peso inicial de la fracción de muestra que transcurre por la etapa “i”.

Para obtener un modelo cuyo ajuste sea convergente, se emplea la ecuación de Arrhenius “re-parametrizada”. Se evalúa, en primer lugar, la constante cinética (k_m) a la temperatura promedio de los datos experimentales (T_{av}), de forma que:

$$k_m = A_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R_g \cdot T_{av}}} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Empleando la Ec. 3.9 en la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.2) se obtiene:

$$k_{dt} = k_m \cdot e^{\frac{E_a}{R_g \cdot T_{av}}} \cdot e^{\frac{-E_a}{R_g \cdot T}} = k_m \cdot e^{\frac{E_a(T-T_{av})}{R_g \cdot T_{av} \cdot T}} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Las etapas de la reacción son paralelas e independientes entre sí. El modelo a emplear sigue la ecuación cinética 3.1 extendida a cada etapa del proceso, donde la constante cinética se define por la ley de Arrhenius “re-parametrizada” (ec. 3.10), es decir:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^N \left(k_{mi} \cdot e^{\frac{E_{ai}(T-T_{av})}{R_g \cdot T_{av} \cdot T}} \cdot f(m_i) \right) \quad \text{Ec. 3.11}$$

Donde m_i es la contribución de masa en cada momento debido a la reacción “i”, $f(m_i)$ es la función de la masa, $k_{m,i}$ es la constante cinética de la etapa “i” a la temperatura media de los datos experimentales, T es la temperatura en grados Kelvin, T_{av} la temperatura media de los datos experimentales, R_g es la constante de los gases y E_{ai} es la energía de activación de la etapa “i”.

Las funciones de la masa tienen la forma:

$$f(m_i) = (m_i - m_{fi})^{n_i} \quad \text{Ec. 3.12}$$

Siendo m_i es la masa en cada instante debido a la etapa “i”, m_{fi} es masa final debido a la contribución “i” y n_i el orden de reacción de la etapa “i”.

Sustituyendo la ec. 3.12 en la ec. 3.11, se obtiene la ecuación cinética general del modelo, que para el caso de la celulosa consta de dos etapas, depolimerización y deshidratación:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^N \left(k_{mi} \cdot e^{\frac{E_{ai}(T-T_{av})}{R_g \cdot T_{av} \cdot T}} \cdot (m_i - m_{fi})^{n_i} \right) \quad \text{Ec. 3.13}$$

Criterio de selección del modelo

Se ajustan los datos experimentales termogravimétricos, obtenidos para una velocidad de calentamiento, a la ecuación del modelo integral de análisis de datos (Ec. 3.13).

La bondad del ajuste se puede medir por dos parámetros:

1.- Error cuadrático medio, R^2 , cuyos valores están entre 0 (no se ajusta el modelo) y 1 (ajuste perfecto):

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad \text{Ec. 3.14}$$

Donde SSE es la suma de residuos cuadrados y SST es la suma de residuos totales:

$$SSE = \sum_{i=1}^N (m_i - m_{i,calc})^2 \quad \text{Ec. 3.15}$$

$$SST = \sum_{i=1}^N (m_i - m_{av})^2 \quad \text{Ec. 3.16}$$

Siendo m_i la masa experimental, $m_{i,calc}$ la masa calculada y m_{av} la masa media.

2.- El criterio de selección de modelo, MSC, de forma que el ajuste con el valor más elevado es el mejor. El criterio es válido para diferentes modelos, ya que en su fórmula considera el número de puntos de la curva termogravimétrica, N_{TG} , y el número de parámetros del modelo al que se ajustan, p . En este proyecto se utiliza un solo modelo pero con diferentes soluciones. El MSC se empleará para determinar la mejor solución entre las posibles. Se define el MSC de la forma siguiente:

$$MSC = \ln\left(\frac{SST}{SSE}\right) - 2 \cdot \frac{p}{N_{TG}} \quad \text{Ec. 3.17}$$

Donde SST y SSE corresponden con la suma de cuadrados totales y suma de cuadrados de errores, respectivamente, definidos en las Ec. 3.16 y Ec. 3.15.

Calculando el MSC para cada solución, a una velocidad de calentamiento se pueden comparar los valores entre sí, determinando cuál es la mejor.

A continuación se detallan los experimentos realizados y la información que se deduce de las curvas TG obtenidas con dichos ensayos.

3.1.1 Celulosa en polvo

Los estudios se realizan a diferentes velocidades de calentamiento, β , y diferentes flujos. La Tabla 3.1 muestra los ensayos realizados:

Flujo	β (°C/min)	Nombre
100% N ₂	3	C-N3
	10	C-N10
	20	C-N20
	42	C-N42
5%H ₂ / N ₂	3	C-H3
	10	C-H10
	20	C-H20
	42	C-H42

Tabla 3.1.- Ensayos realizados con celulosa en polvo

Cada mínimo en la curva DTG (Fig. 3.2) se corresponde con un máximo de pérdida de masa debido a un proceso o reacción. Como consecuencia de que la deshidratación y la depolimerización se solapan, ambos procesos aparecen como una sola etapa de pérdida de masa (

Fig. 3.1), mostrando un solo mínimo en la curva DTG.

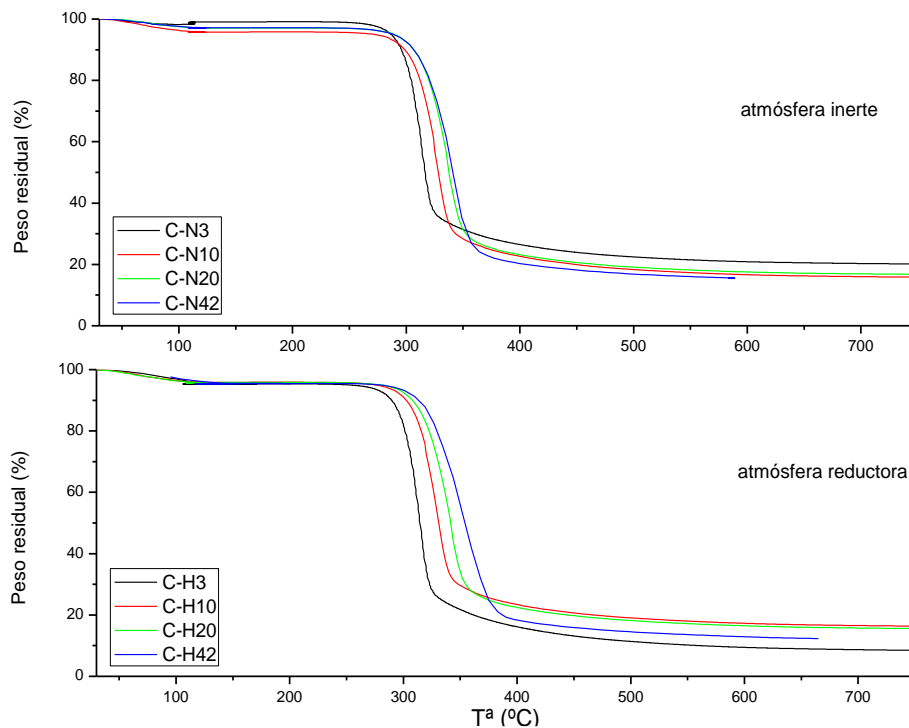


Fig. 3.1.- Variación del peso (W) frente a la Temperatura (T) para los ensayos de la tabla 3.1

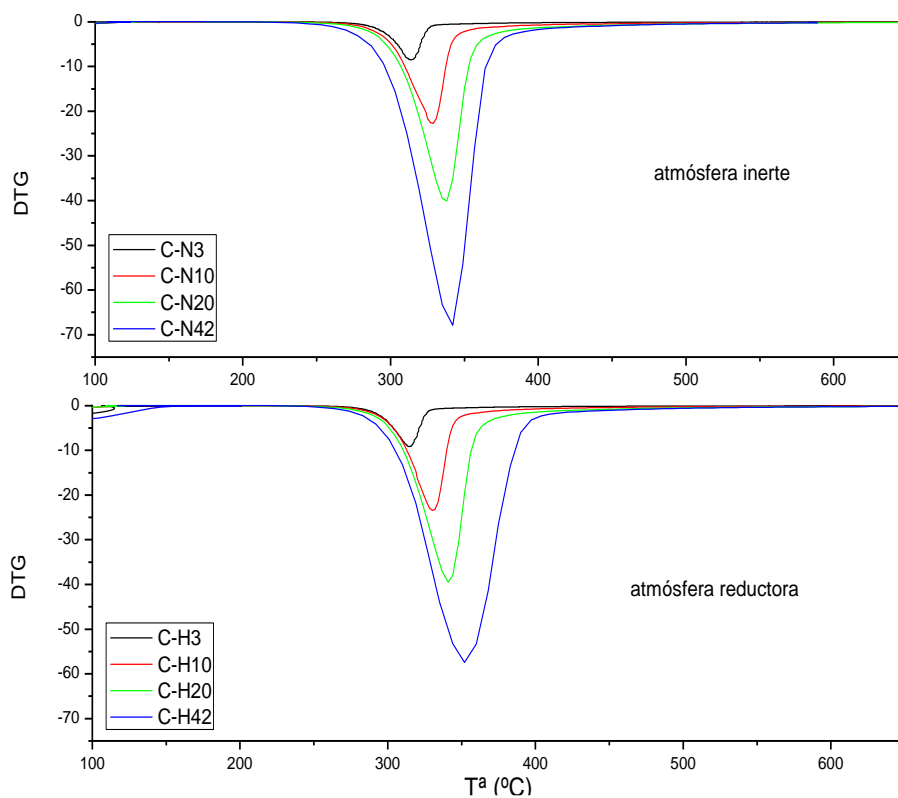


Fig. 3.2.- Variación de la derivada dW/dT frente a la Temperatura para los ensayos de la tabla 3.1

Con esta información, se delimitan los procesos presentes caracterizados por tres temperaturas:

- Inicial (T_i): comienza la pérdida de masa de la muestra
- Máxima (T_m): se muestra un pico en la derivada, el cual, es el punto de máxima pérdida de masa
- Final (T_f): se estabiliza la masa

La temperatura inicial del proceso no se ve afectada por el aumento de la velocidad de calentamiento, sin embargo, la presencia de hidrógeno implica una mayor temperatura (50 °C superior) para que comience la descomposición (Tabla 3.2), lo que implica un desplazamiento del final del proceso de descomposición a temperaturas ligeramente superiores.

Atmósfera	β (°C/min)	T_i (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)	Δm (%)
Inerte	3	210	313	330	64.0
	10	200	328	450	67.5
	20	200	337	470	71.2
	42	200	342	485	76.1
Reductora	3	220	314	340	81.73
	10	250	330	450	75.11
	20	250	340	500	77.5
	42	250	351	500	80.9

Tabla 3.2.- Temperaturas para descomposición de celulosa en polvo

La temperatura de máxima pérdida de masa, sin embargo, no se ve afectada por la composición del flujo, lo que podría indicar que la reacción de depolimerización ocurre a la temperatura T_m .

Respecto la pérdida de masa, las curvas TG (

Fig. 3.1) muestran un 10 % más de masa residual al final del proceso en atmósfera de nitrógeno que en presencia de hidrógeno. Ya que la depolimerización y la deshidratación desprenden hidrógeno al medio, la presencia de 5 % de hidrógeno en el gas reaccionante desplaza ligeramente la reacción hacia el equilibrio (por la ley de L'Chatelier).

Para la pirolisis de la celulosa en polvo en atmósfera inerte, los datos experimentales se ajustan al modelo descrito por la Ec. 3.13, encontrando dos posibles soluciones. La solución 1 implica que la masa residual debida a la deshidratación es nula, mientras que en la solución 2 es la masa residual debida a la depolimerización la que tiende a cero. Los valores de los parámetros obtenidos se encuentran en la Tabla 3.3, junto con el valor para el criterio de selección de modelo (de acuerdo con la Ec. 3.17):

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	3		10		20	
solución	1	2	1	2	1	2
E_{a1} (kJ/mol)	148 ± 1	188 ± 1	146 ± 2	191 ± 3	151 ± 4	185 ± 4
E_{a2} (kJ/mol)	343 ± 1	365 ± 1	273 ± 2	289 ± 2	230 ± 2	259 ± 2
k_{m1} (min^{-1})	$3.3 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6} \pm 5 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
k_{m2} (min^{-1})	$2.2 \cdot 10^4 \pm 6 \cdot 10^2$	$4.0 \cdot 10^4 \pm 9 \cdot 10^2$	609 ± 13	806 ± 17	1147 ± 33	$1.5 \cdot 10^3 \pm 40$
A_1 (min^{-1})	$4.6 \cdot 10^6 \pm 5 \cdot 10^5$	$5.1 \cdot 10^8 \pm 6 \cdot 10^7$	$7.2 \cdot 10^6 \pm 2 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^9 \pm 5 \cdot 10^8$	$4.1 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^9 \pm 7 \cdot 10^8$
A_2 (min^{-1})	$1.3 \cdot 10^{30} \pm 7 \cdot 10^{28}$	$1.1 \cdot 10^{32} \pm 5 \cdot 10^{30}$	$5.8 \cdot 10^{23} \pm 2 \cdot 10^{22}$	$1.4 \cdot 10^{25} \pm 5 \cdot 10^{23}$	$8.8 \cdot 10^{19} \pm 5 \cdot 10^{18}$	$1.7 \cdot 10^{22} \pm 7 \cdot 10^{20}$
n_1	5.0	6.2	5.0	6.3	5.0	6.1
n_2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2
%peso ₁	31.4	33.8	29.2	32.2	26.2	29.3
MSC	11.46	11.99	11.47	11.69	11.30	11.62

Tabla 3.3.- Valores de los parámetros para las soluciones del modelo integral de análisis de datos: celulosa en polvo ($\beta=3, 10$ y $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

El criterio de selección de modelos refleja que la solución 2 es la que mejor se ajusta a los datos experimentales.

El cambio en la velocidad de calentamiento no afecta de manera significativa a las energías de activación ni a los órdenes de reacción. Si nos fijamos en las energías de activación se pueden ver valores algo diferentes conforme aumenta la velocidad de calentamiento, esto es debido a causas experimentales ya que una velocidad mayor implica una menor precisión en los datos TG obtenidos.

Se repiten los cálculos para las velocidades de calentamiento de $42^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a pesar que a tan alta velocidad de calentamiento el error cometido en la medida experimental es apreciable, obteniendo como resultado los datos de la Tabla 3.4:

	N2 ($42^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	
Solución	1 Solución 1	1 Solución 2
E_{a1} (kJ/mol)	155 ± 15	166 ± 32
E_{a2} (kJ/mol)	176 ± 2	172 ± 4
k_{m1} (min^{-1})	$6.1 \cdot 10^{-6} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$6.4 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-6}$
k_{m2} (min^{-1})	0.68 ± 0.05	0.67 ± 0.08
A_1 (min^{-1})	$3.4 \cdot 10^8 \pm 7 \cdot 10^8$	$3.1 \cdot 10^8 \pm 7 \cdot 10^9$
A_2 (min^{-1})	$2.5 \cdot 10^{15} \pm 4 \cdot 10^{15}$	$13 \cdot 10^{15} \pm 3 \cdot 10^{14}$
n_1	5.0	6.0
n_2	1.0	1.0
%peso ₁	20.3	18.19
MSC	11.82	11.02

Tabla 3.4.- Valores del modelo integrable de análisis de datos para celulosa en polvo ($\beta=42^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Si se observan los errores de los valores para los datos cinéticos y las energías para la velocidad de calentamiento de $42^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Tabla 3.4) se aprecia que son mayores que los errores a velocidades de calentamiento menor, lo que refleja la imprecisión cometida al emplear estos datos experimentales.

Según el criterio de selección de modelos, el mejor ajuste se obtiene con la solución 2 con independencia de la velocidad de calentamiento empleada (Tabla 3.3) excepto para el caso de velocidad de calentamiento alta que no se considera, ya que como se ha comentado presenta errores grandes.

Según la solución que mejor ajusta los datos experimentales, las reacciones ocurren en etapas paralelas y la masa residual debida a la depolimerización tiende a ser nula. Los valores de las variables de la ecuación que representa el modelo seleccionado se resumen en la Tabla 3.5:

	N ₂			
β (°C/min)	3	10	20	42
E_{a1} (kJ/mol)	188 ± 1	191 ± 3	185 ± 4	166 ± 32
E_{a2} (kJ/mol)	365 ± 1	289 ± 2	259 ± 2	172 ± 4
k_{m1} (min ⁻¹)	$3.6 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-6} \pm 5 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$6.4 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-6}$
k_{m2} (min ⁻¹)	$4.0 \cdot 10^4 \pm 9 \cdot 10^2$	806 ± 17	$1.5 \cdot 10^3 \pm 40$	0.67 ± 0.08
A_1 (min ⁻¹)	$5.1 \cdot 10^8 \pm 6 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^9 \pm 5 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^9 \pm 7 \cdot 10^8$	$3.1 \cdot 10^8 \pm 7 \cdot 10^9$
A_2 (min ⁻¹)	$1.1 \cdot 10^{32} \pm 5 \cdot 10^{30}$	$1.4 \cdot 10^{25} \pm 5 \cdot 10^{23}$	$1.7 \cdot 10^{22} \pm 7 \cdot 10^{20}$	$13 \cdot 10^{15} \pm 3 \cdot 10^{14}$
n_1	6.2	6.3	6.1	6.0
n_2	1.0	1.0	1.2	1.0
%peso ₁	33.8	32.2	29.3	18.19

Tabla 3.5.- Valores de los parámetros de la solución elegida del modelo para la descomposición de la celulosa en polvo

Tomando los valores promedio, sin tener en cuenta la velocidad de calentamiento más elevada (y con mayor error), la energía de activación de deshidratación es 188 ± 3 kJ/mol con un orden de reacción 6. La depolimerización es una reacción de primer orden con energía de activación 304 ± 61 kJ/mol.

El valor más real, sin embargo, se obtiene con velocidades de calentamiento lentas, por lo que una energía de activación de depolimerización sobre 365 kJ/mol se debería aproximar más a la realidad.

La representación de las curvas TG ajustadas con el modelo propuesto se encuentran en el Anexo A 1.

Para una descomposición de celulosa en polvo en presencia de hidrógeno, el mecanismo no debería de variar, ya que la propia descomposición de la celulosa desprende hidrógeno, de forma que la atmosfera de descomposición siempre es ligeramente reductora.

Con dicha consideración, se ajustan los datos termogravimétricos experimentales de la descomposición de la celulosa en polvo en presencia de hidrógeno al modelo (Ec. 3.13) teniendo en cuenta las dos posibles soluciones.

β (°C/min)	3		10		20	
Solución	1	2	1	2	1	2
E_{a1} (kJ/mol)	170 ± 1	132 ± 1	181 ± 3	147 ± 2	189 ± 3	200 ± 3
E_{a2} (kJ/mol)	348 ± 1	348 ± 2	299 ± 2	308 ± 2	250 ± 2	254 ± 2
$k_{m1} \cdot 10^6$ (min ⁻¹)	2.4 ± 0.1	7.1 ± 0.6	15 ± 2	65 ± 7	2.0 · 10 ³ ± 149	1.5 · 10 ³ ± 115
$k_{m2} \cdot 10^{-3}$ (min ⁻¹)	55 ± 1	42 ± 1	6.8 ± 0.2	5.9 ± 0.2	269 ± 13	311 ± 15
$A_1 \cdot 10^{-6}$ (min ⁻¹)	9.1 ± 1	0.05 ± 8 · 10 ⁻³	393 ± 117	5.1 ± 1	2.1 · 10 ³ ± 305	7.8 · 10 ³ ± 1 · 10 ³
$A_2 \cdot 10^{-28}$ (min ⁻¹)	359 ± 16	247 ± 17	0.01 ± 6 · 10 ⁻⁴	0.04 ± 2 · 10 ⁻³	2.1 · 10 ⁻⁷ ± 2 · 10 ⁻⁸	4.2 · 10 ⁻⁷ ± 4 · 10 ⁻⁸
n_1	6.0	5.2	6.0	5.1	6.2	6.6
n_2	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1
%peso ₁	33.39	30.33	31.80	30.04	28.49	29.03
MSC	12.01	10.87	11.32	11.33	12.10	12.10

Tabla 3.6.- Valores de los parámetros para la solución del modelo integral de análisis de datos para celulosa en polvo (H₂/N₂) ($\beta=3, 10$ y 20 °C/min)

La representación de los ajustes de las curvas TG con el modelo se encuentra en el Anexo A 2, donde se aprecia un muy buen ajuste refrendado por los elevados valores de MSC (Tabla 3.6).

Según el criterio de selección de modelos, la mejor solución es la que implica que la masa residual debida al proceso de deshidratación tiende a cero (solución 1), siendo la diferencia entre ambas soluciones muy parecida en cuanto a valores de MSC (Tabla 3.6). Este resultado es diferente de obtenido para un flujo inerte, donde la masa residual de depolimerización era la que tendía a cero, y esta diferencia implica que el aumento de presencia de hidrogeno en el medio favorece la deshidratación frente a la depolimerización.

Con la solución 1 del modelo, se determinan los valores promedio de energía de activación, resultando 181 ± 9 kJ/mol para la deshidratación y 299 ± 49 kJ/mol para la depolimerización.

Comparando estas energías con las calculadas para el flujo de nitrógeno se aprecia (Tabla 3.7) que la energía de activación es prácticamente independiente de la atmósfera (inerte o reductora).

Atmósfera	E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)
Inerte	188 ± 3	304 ± 61
Reductora	181 ± 9	299 ± 49

Tabla 3.7.- Energías de activación para celulosa en polvo según modelo libre

El orden de reacción de la depolimerización es 1 para ambas atmosferas estudiadas y la reacción de deshidratación tiene orden 6, siendo favorecida por la presencia de hidrógeno.

3.1.2 Papel de filtro

Para sintetizar el catalizador biomórfico se utiliza papel de filtro (Prat Dumas 210), que según las especificaciones es fundamentalmente celulosa y contiene menos de 0.06 % de cenizas.

La cristalinidad y pureza de la celulosa pueden modificar la cinética de descomposición. Los ensayos realizados para determinación de las curvas TG son los que se presentan en la Tabla 3.8:

Flujo	β (°C/min)	Nombre
100% N ₂	3	P-N3
	10	P-N10
	20	P-N20
5%H ₂ / N ₂	3	P-H3
	10	P-H10
	20	P-H20

Tabla 3.8.- Ensayos realizados con papel de filtro

Las curvas TG (Fig. 3.3) muestran que el 60 % en peso del papel queda como residuo carbonoso final, mientras que con la celulosa en polvo sólo queda el 20 %.

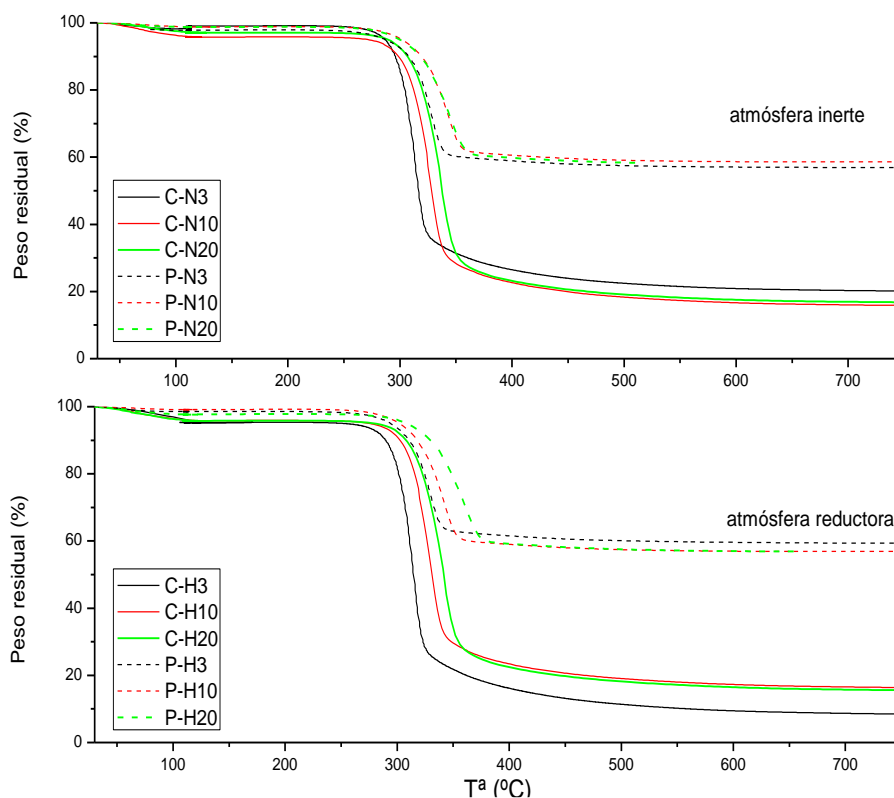


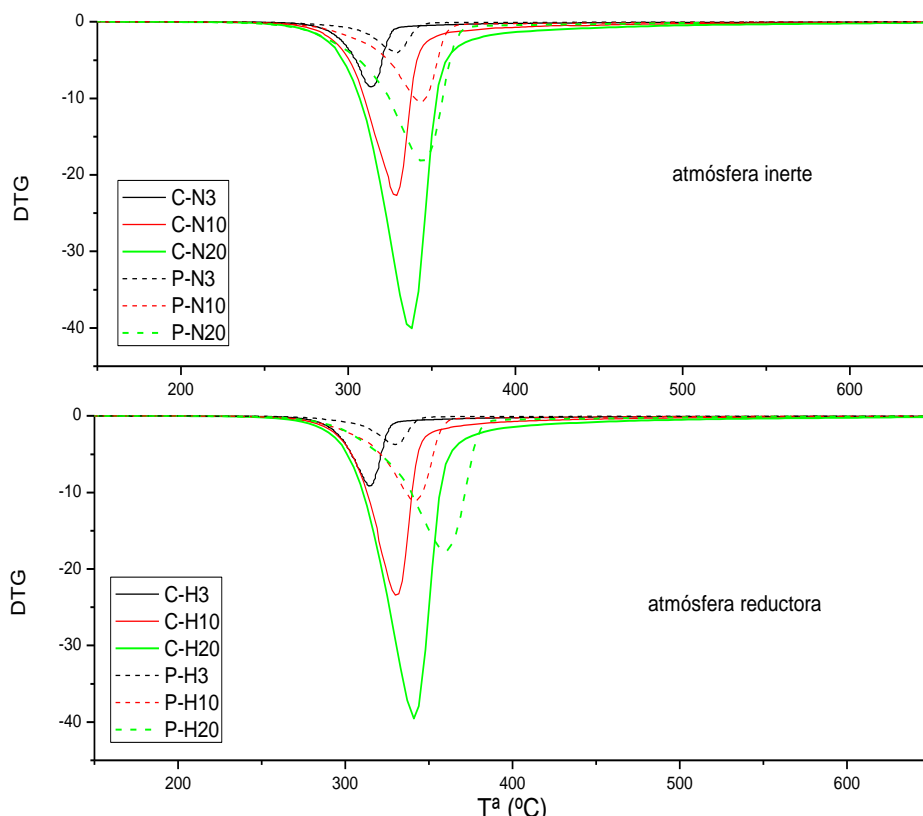
Fig. 3.3.- Variación del peso (W) frente a la Temperatura (T) para celulosa en polvo y papel de filtro (Prat Dumas 210)

Las curvas DTG (Fig. 3.4) muestran una temperatura inicial (T_i) para el papel de 230 °C (Tabla 3.939) lo que implica 30 °C más respecto a la pirolisis de la celulosa en polvo y 20 °C menos en presencia de hidrógeno (Tabla 3.2).

La temperatura de máxima pérdida de masa y la temperatura final para la degradación del papel son más elevadas que para la celulosa en polvo (Fig. 3.4), esto implica que la depolimerización en presencia de aditivos requiere más temperatura, y por tanto, la estructura es más estable térmicamente.

Atmósfera	β (°C/min)	T_i (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)	Δm (%)
Inerte	3	230	330	360	39.7
	10	230	343	510	40.6
	20	230	345	510	40.6
Reductora	3	230	330	380	38.5
	10	230	340	500	41.5
	20	230	360	530	40.1

Tabla 3.93.- Temperaturas para descomposición de papel de filtro

Fig. 3.4.- Variación de la derivada dW/dT frente a la Temperatura para los ensayos de la tabla 3.8

El tipo de celulosa empleado puede influir en la energía de activación, sin embargo, se asume que el mecanismo de reacción que sigue durante la descomposición no varía. Debido a que el mecanismo de descomposición de celulosa en polvo se ajusta al modelo (Ec. 3.13), se considera el mismo modelo para la descomposición del papel de filtro.

Los órdenes de reacción deberían de ser iguales al tratarse de las mismas reacciones químicas, por lo que se supone primer orden para la depolimerización y orden 6 para la dehidración. De esta manera se reducen las variables del ajuste y el resultado obtenido muestra como el modelo ajusta los datos experimentales (Anexos A 3 y A 4).

Los valores de los parámetros calculados para la pirolisis de papel de filtro pueden verse en la Tabla 3.40. La mejor solución según el criterio de selección de modelos, es la segunda (la masa residual debida a depolimerización tiende a cero). Esto coincide con la solución encontrada para celulosa en polvo en atmosfera inerte.

β (°C/min)	3		10		20	
Solución	1	2	1	2	1	2
E_{a1} (kJ/mol)	197 \pm 0.3	196 \pm 0.3	220 \pm 1	233 \pm 1	215 \pm 1	215 \pm 1
E_{a2} (kJ/mol)	316 \pm 0.5	311 \pm 0.5	261 \pm 1	267 \pm 1	217 \pm 1	217 \pm 1
k_{m1} (min ⁻¹)	0.1 \pm 1·10 ⁻³	0.1 \pm 1·10 ⁻³	0.5 \pm 0.02	0.4 \pm 0.01	1.6 \pm 0.06	1.6 \pm 0.06
$k_{m2} \cdot 10^{-3}$ (min ⁻¹)	2.97 \pm 0.05	2.52 \pm 0.04	0.49 \pm 0.01	0.37 \pm 0.01	0.46 \pm 0.01	0.46 \pm 0.01
$A_1 \cdot 10^{-13}$ (min ⁻¹)	4.4 \pm 0.1	4.6 \pm 0.1	1.2·10 ³ \pm 82	1.4·10 ⁴ \pm 908	947 \pm 64	898 \pm 61
$A_2 \cdot 10^{-27}$ (min ⁻¹)	1.0 \pm 0.03	0.4 \pm 0.01	1.4·10 ⁻⁵ \pm 8·10 ⁻⁷	5.3·10 ⁻⁵ \pm 3·10 ⁻⁶	3.8·10 ⁻⁹ \pm 2·10 ⁻¹⁰	3.7·10 ⁻⁹ \pm 2·10 ⁻¹⁰
%peso ₁	27.99	27.41	28.27	29.67	27.03	26.97
MSC	11.16	11.22	10.61	10.68	11.38	11.38

Tabla 3.40.- Valores de los parámetros para las soluciones del modelo integral de análisis de datos: papel de filtro en N₂ (β =3, 10 y 20 °C/min)

Se comprueba que las energías de activación en atmósfera inerte tienden a valores similares (considerando los errores) de deshidratación (190-200 kJ/mol) para celulosa en polvo ($E_{a1} \approx 188 \pm 3$ kJ/mol y $E_{a2} = 304 \pm 61$ kJ/mol) y para papel de filtro ($E_{a1} \approx 215 \pm 18$ kJ/mol y $E_{a2} = 265 \pm 46$ kJ/mol).

Los resultados para la descomposición de papel de filtro en presencia de hidrógeno aparecen en la Tabla 3.51:

β (°C/min)	3		10		20	
Solución	1	2	1	2	1	2
E_{a1} (kJ/mol)	187 \pm 0.4	187 \pm 0.4	220 \pm 0.7	219 \pm 0.7	187 \pm 0.4	216 \pm 5
E_{a2} (kJ/mol)	303 \pm 0.7	303 \pm 0.7	259 \pm 0.8	259 \pm 0.8	303 \pm 0.7	212 \pm 1
k_{m1} (min ⁻¹)	0.06 \pm 9·10 ⁻⁴	0.06 \pm 9·10 ⁻⁴	0.38 \pm 0.01	0.37 \pm 0.01	0.06 \pm 9·10 ⁻⁴	0.05 \pm 2·10 ⁻³
$k_{m2} \cdot 10^{-3}$ (min ⁻¹)	1.20 \pm 0.03	1.20 \pm 0.02	0.51 \pm 0.01	0.50 \pm 0.01	1.20 \pm 0.03	0.08 \pm 2·10 ⁻³
$A_1 \cdot 10^{-12}$ (min ⁻¹)	6.0 \pm 0.2	6.0 \pm 0.2	9.3·10 ³ \pm 503	7.8·10 ³ \pm 421	6.0 \pm 0.2	784 \pm 94
$A_2 \cdot 10^{-25}$ (min ⁻¹)	6.3 \pm 0.3	6.1 \pm 0.2	1.0·10 ⁻³ \pm 5·10 ⁻⁵	9.5·10 ⁻³ \pm 4·10 ⁻⁵	6.4 \pm 0.3	6.2·10 ⁻⁸ \pm 4·10 ⁻⁹
%peso ₁	27.96	27.80	28.40	28.29	27.87	8.21
MSC	10.49	10.49	11.00	11.00	10.48	8.20

Tabla 3.51.- Valores de los parámetros para las soluciones del modelo integral de análisis de datos: papel de filtro en H₂/N₂ (β =3, 10 y 20 °C/min)

Como en el caso de celulosa en polvo, el aumento de hidrógeno en el medio (atmósfera reductora) favorece la deshidratación haciendo que la masa residual debida a dicha reacción tienda a cero.

En esta ocasión no es posible discernir cuál de las dos soluciones es mejor por el criterio de selección de modelos al dar valores de MSC iguales para velocidades de calentamiento bajas (con una velocidad de 20 °C/min si hay diferencia notable entre las soluciones).

La Tabla 3.62 muestra la comparativa entre las energías de activación de los dos tipos de celulosa (en polvo y papel de filtro) y en ambas atmosferas (inerte y reductora):

	E _{a1} (kJ/mol)		E _{a2} (kJ/mol)	
	Celulosa en polvo	Papel de filtro	Celulosa en polvo	Papel de filtro
Inerte	188 ± 3	215 ± 18	304 ± 61	265 ± 46
Reductora	181 ± 9	198 ± 11	299 ± 49	288 ± 29

Tabla 3.62.- Energías para descomposición de la celulosa según el modelo integral de análisis de datos

Se observa que la energía de activación de la etapa de deshidratación es más elevada en el caso del papel de filtro que en el de celulosa en polvo, mientras que la energía de activación de depolimerización es menor. Sin embargo, considerando los errores, los valores de las energías de activación de cada etapa (y para atmósfera) no son muy diferentes entre ambos tipos de celulosa.

3.1.3 Plantilla biomórfica

La plantilla biomórfica empleada es papel de filtro (Prat Dumas 210) impregnado con un nitrato del metal que será el elemento activo del catalizador. El objetivo es analizar cómo afecta el nitrato empleado en la descomposición del material celulósico que da lugar al soporte carbonoso.

Como ejemplo para el estudio de cinética de síntesis de un catalizador biomorfico se emplea, en este trabajo, el catalizador de níquel, por lo que se realiza primero un estudio termogravimétrico del nitrato de níquel hexahidratado (sal precursora) para poder identificar su comportamiento en el papel de filtro posteriormente.

El estudio termogravimétrico se realiza con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para identificación de los procesos partiendo de 110 °C, temperatura en la que se seca la muestra al igual que en los ensayos de celulosa en polvo.

Debido a que la etapa de secado lleva asociada la deshidratación, que tiene lugar a 110°C, la muestra pierde masa por la pérdida de agua superficial, pero por la presencia del nitrato ocurre una separación de agua por debajo de dicha temperatura.

La pirolisis del nitrato de níquel (atmósfera inerte) y la reducción con 5 % de hidrógeno muestran varias etapas de pérdida de masa al aumentar la temperatura que se aprecian en las curvas TG-DTG (Fig. 3.5).

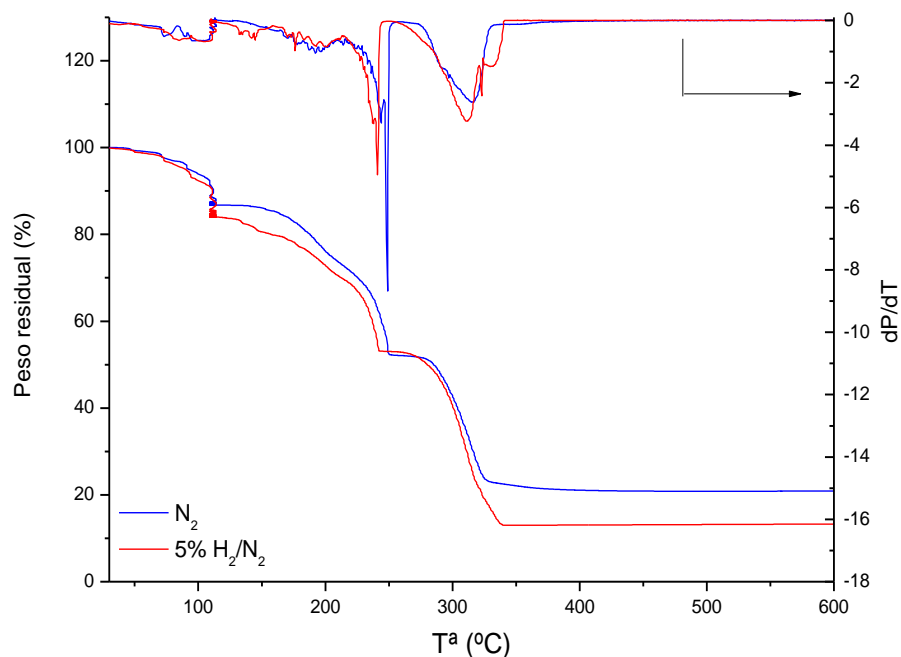


Fig. 3.5.- Curvas TG-DTG del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pirolisis y reducción)

Los cambios de masa de la muestra en ambas atmósferas (inerte y reductora), son los que aparecen en la Tabla 3.73.

Identificando los procesos a baja temperatura con la etapa de separación de agua, se aprecia que la pérdida de masa es de 13-16 % que corresponde con la pérdida de masa reportada en la bibliografía para la reacción 1a más la pérdida por secado de la muestra (deshidratación por agua superficial).

Comparando el rango de temperaturas experimentales en el que ocurren las reacciones con las temperaturas de bibliografía descritas anteriormente (Apartado 1.5.4), se identifican las etapas del mecanismo de descomposición:

Etapa	Proceso según mecanismo (reacción)	N ₂		H ₂ / N ₂	
		Tª (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)
I	Deshidratación y separación de agua (1a)	<110	13.3	<110	16.0
II		-	-	122-147	3.2
	Descomposición parcial (2a y 2b)	150-210	13.1	150-210	10.1
III	Descomposición final (3)	210-250	21.3	210-242	17.3
IV	Descomposición del óxido (4a y 4b)	273-332	28.7	257-320	31.5
V	Reducción a metal	-	-	320-340	8.6
Pérdida de masa total			76.4%		86.7%

Tabla 3.73.- Identificación de las etapas de la descomposición del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ correspondientes a la figura 3.5

La descomposición parcial (reacciones 2a y 2b) implica, según bibliografía, un 18.2 % de pérdida de masa (Brockner et al., 2007), resumidos en la Tabla 1.2, mientras que experimentalmente se pierde sobre un 13.1 % en atmósfera inerte (etapa II). Comparando las dos curvas experimentales (atmósfera con N₂ y H₂/N₂) se observa un comienzo de reacción a temperaturas menores en presencia de hidrógeno, lo que fomenta una mayor separación entre las reacciones 2a y 2b del proceso de descomposición.

La pérdida de masa en la descomposición final (reacción 3, $\Delta m = 29 \%$), según los datos bibliográficos (Brockner et al., 2007), es algo superior a la experimental en flujo de nitrógeno (etapa III, $\Delta m = 21 \%$), pero en la descomposición en presencia de hidrógeno, es menor ($\Delta m = 17 \%$).

La etapa IV ocurre en el rango de temperaturas de la descomposición del óxido (reacciones 4a y 4b), sin embargo, la pérdida de masa experimental para ambos ensayos ($\Delta m \approx 30 \%$) es mucho mayor que el dato publicado ($\Delta m = 2.2 \%$).

Puesto que las reacciones de descomposición del óxido emplean como reactivo el producto de reacciones anteriores, la etapa IV puede favorecer las reacciones de etapas anteriores (que estaban en equilibrio al ser reversibles).

La presencia de hidrógeno conlleva la reducción hasta el níquel metálico (Tabla 1.3), siendo la pérdida de masa debida a este proceso similar a la pérdida de masa experimental. El peso residual (masa final tras la descomposición) publicado (Brockner et al., 2007) es similar al obtenido experimentalmente, por lo que se considera el mecanismo válido para los datos experimentales obtenidos.

La síntesis del catalizador se realizará con presencia de hidrógeno con el fin de obtener el elemento activo en forma reducida. De esta manera se elimina la etapa de activación del catalizador con la posible modificación del soporte durante el proceso.

La presencia de hidrógeno sólo afecta a la temperatura de máxima pérdida de masa en la descomposición de la celulosa en polvo y del papel, siendo dicha temperatura dependiente de la velocidad de calentamiento. Este efecto hace necesario comparar el comportamiento del papel de filtro impregnado en el nitrato de níquel (plantilla biomórfica) en las dos atmósferas.

Se realiza una serie de ensayos con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 750°C , para la degradación de la plantilla biomórfica (papel de filtro impregnado en nitrato de níquel), siendo dicho ensayos los que se muestran en la Tabla 3.14:

Nombre	atmósfera durante la degradación
PN-N3	Inerte
PN-H3	Reductora

Tabla 3.14.- Ensayos de la degradación térmica de la plantilla biomórfica

Las curvas TG-DTG correspondientes a estos ensayos son las representadas en la Fig. 3.6:

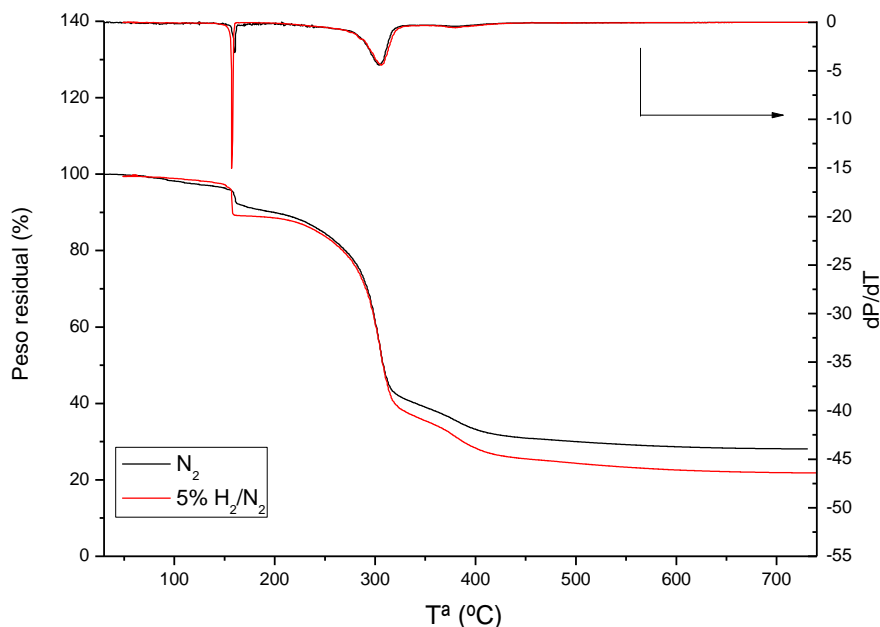


Fig. 3.6.-Curvas TG-DTG para plantilla impregnada (N₂ y H₂/N₂) a 3°C/min

Los procesos o etapas son los mismos, con independencia de la presencia o no del hidrógeno, lo que se explica porque la degradación térmica de la celulosa da hidrógeno como producto secundario, así que siempre hay presente hidrógeno en el medio.

La descomposición del papel de filtro Prat Dumas 210 comienza a 230 °C. La máxima pérdida se produce a 330 °C. Se observa en las curvas TG-DTG (Fig. 3.6) que para el papel impregnado la máxima pérdida es a 304 °C, por lo que la primera conclusión es que existe un desplazamiento de las reacciones de descomposición de celulosa hacia temperaturas inferiores (~25 °C, Tabla3.15).

Muestra	T _i (°C)	T _m (°C)	T _f (°C)
P-N3	230	330	360
PN-N3	204	304	330
P-H3	230	330	380
PN-H3	204	304	330

Tabla 3.15.- Temperaturas de descomposición para el papel y la plantilla biomórfica

Los procesos que tienen lugar en las curvas TG-DTG (Fig. 3.6) son los siguientes:

Proceso 1 (T^a < 110 °C): Separación de agua en el nitrato de níquel y deshidratación de la muestra (papel de filtro y nitrato de níquel).

Proceso 2 (150 – 180 °C): Con máxima pérdida de masa a 160 °C. Este rango de temperaturas denota la etapa de descomposición parcial del nitrato de níquel (oxidación y condensación parcial).

Proceso 3 (204 – 330 °C): El proceso tiene varias contribuciones:

a) 204 – 280 °C: correspondiente a una pérdida de masa lenta. Se sabe que sobre los 230 °C comienza la deshidratación del papel de filtro, sobre 250 °C la descomposición final del Ni(NO₃)₂·6H₂O

b) 280 – 330 °C: pérdida de masa más rápida con T_m (temperatura de máxima pérdida de masa) sobre 304 °C. El cambio de velocidad de pérdida de masa se puede deber a la depolimerización que ocurre de forma rápida mientras continua la deshidratación (y la descomposición final del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Proceso 4 (380 – 450 °C): Es una pequeña pérdida de masa que se atribuye a la reducción del metal y que debido al soporte se ha desplazado a temperaturas mayores.

Se ha comprobado que los procesos son los mismos con independencia de la presencia de hidrógeno. Para realizar el estudio se hacen los ensayos con la etapa de secado a 110 °C al igual que los experimentos de celulosa en polvo y papel de filtro. La tanda de experimentos realizados son los descritos a continuación (Tabla 3.16):

Flujo	β (°C/min)	Nombre
N_2	3	PN-N3
	10	PN-N10
	20	PN-N20
5% H_2 / N_2	3	PN-H3
	10	PN-H10
	20	PN-H20
	42	PN-H42

Tabla 3.16.- Experimentos de papel de filtro impregnado

Se aprecia (Fig. 3.7) que a medida que la velocidad de calentamiento es más rápida, los rangos de temperatura en los que ocurre el proceso son más amplios y se desplazan ligeramente hacia temperaturas más elevadas. También se observa que con velocidades de calentamiento elevadas, la pérdida de masa en el proceso 2 (descomposición parcial del nitrato) es más rápida que a velocidades lentas.

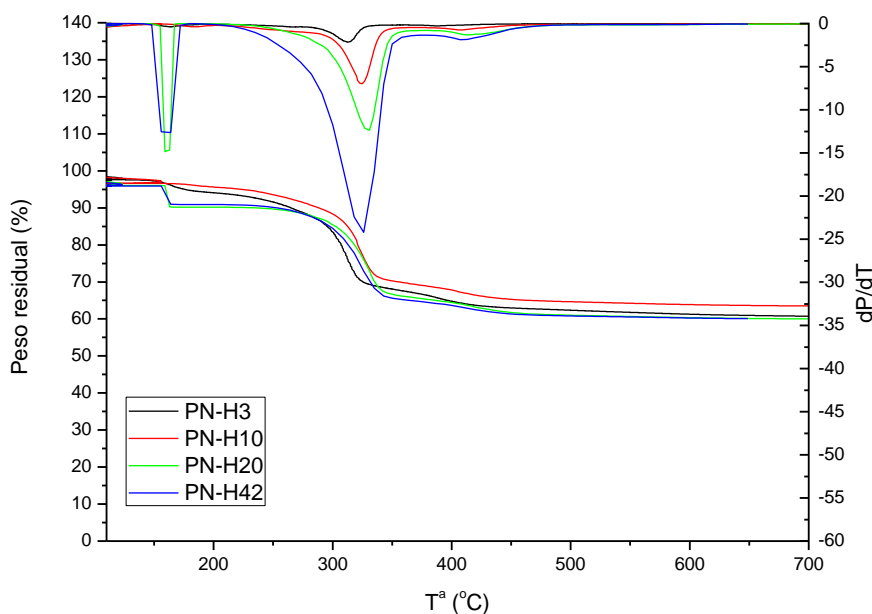


Fig. 3.7.-Curvas TG-DTG para plantilla biomorfica en H_2/N_2

3.2 Caracterización según condiciones de síntesis

3.2.1 Estructura del material carbonoso (Espectroscopía Raman)

La espectroscopia Raman es una técnica útil para la caracterización de los materiales de carbono con arreglo a criterios estructurales, ya que esta técnica muestra el grado de orientación de las unidades estructurales básicas.

Los espectros Raman de la mayoría de las formas del carbono incluyen dos bandas principales, asociadas con los defectos estructurales y el orden gráfico, respectivamente:

- Banda D (1355 cm^{-1} aprox.)
- Banda G (1575 cm^{-1} aprox.)

Un pico de menor intensidad aparece a $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ (banda G') en sólidos carbonosos que muestra un menor orden estructural cuanto más ancho y bajo es el pico, pudiendo abarcar longitudes de onda entre 2600 y 3200 cm^{-1} en casos de coque o no ser apreciable en estructuras con grado de orden estructural muy bajo.

El cálculo numérico para relacionar las bandas identificadas en el espectro y poder estudiar la cantidad de defectos y ordenamiento de la muestra se obtiene de los valores de la intensidad de la banda D (I_D) y la intensidad de la banda G (I_G).

Se realizan los espectros Raman para el residuo carbonoso obtenido de la degradación térmica de celulosa en polvo en nitrógeno a dos velocidades de calentamiento diferentes ($10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ y $42\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) y para la atmósfera reductora se estudia a la velocidad de calentamiento de $42\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, ya que es en la que se realiza la síntesis de catalizadores. Los espectros se muestran en la Fig. 3.8.

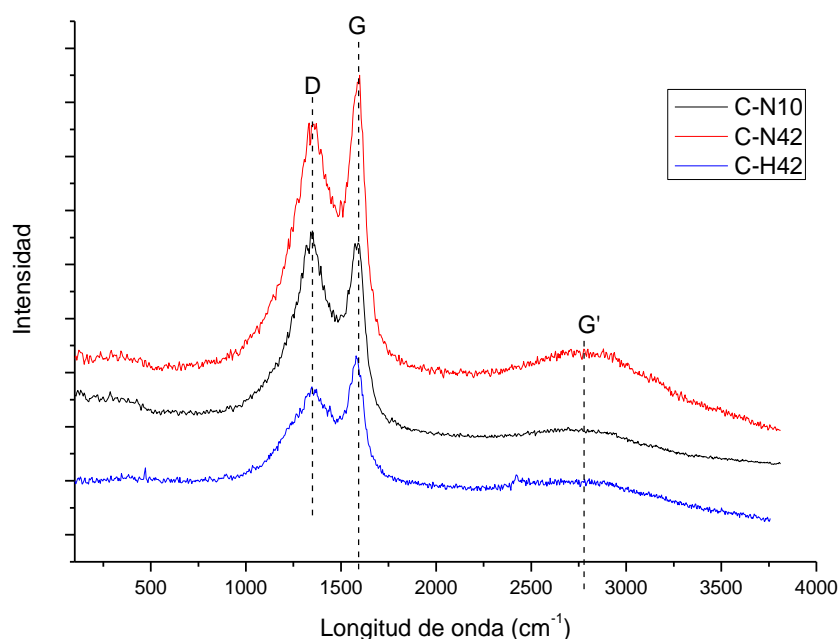


Fig. 3.8.- Espectro Raman para carbón residual de celulosa en polvo y papel de filtro

La relación de intensidades de las bandas características muestra más defectos estructurales con velocidades de calentamiento altas en flujo inerte, y con igual velocidad de calentamiento, los defectos estructurales aumentan siendo mayor en presencia de hidrógeno (Fig. 3.8, Tabla3.17):

	I_D/I_G	$I_D/(I_D+I_G)$
C-N10	1.011 ± 0.03	0.503 ± 0.008
C-N42	0.921 ± 0.02	0.479 ± 0.005
C-H42	0.814 ± 0.03	0.449 ± 0.007

Tabla 3.17.- Relación de bandas D y G para carbón residual de celulosa en polvo

Al estudiar los residuos carbonosos de la plantilla biomórfica impregnada en nitrato de níquel (catalizadores biomórficos de níquel) con diferentes velocidades de calentamiento en presencia de hidrógeno, se obtienen los siguientes espectros Raman (Fig. 3.9):

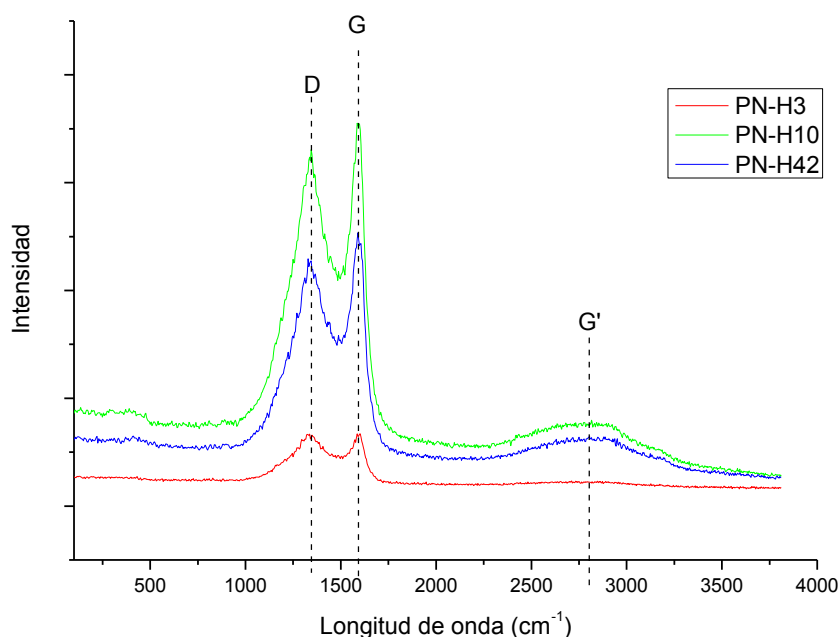


Fig. 3.9.- Raman para catalizador biomorfo de Níquel a diferentes θ .

Siendo las relaciones de sus intensidades (Tabla3.18):

	I_D/I_G	$I_D/(I_D+I_G)$
PN-H3	0.999 ± 0.03	0.500 ± 0.004
PN-H10	0.973 ± 0.02	0.493 ± 0.005
PN-H42	0.984 ± 0.02	0.496 ± 0.005

Tabla 3.18.- Relación de bandas D y G de catalizadores biomórficos de níquel

Se observa que al aumentar la velocidad de calentamiento no se observa un efecto apreciable sobre la estructura.

3.2.2 Tamaño de partículas metálicas (TEM)

El tamaño de las partículas metálicas (fase activa) es un factor primordial en los catalizadores, y el empleo de micrografías TEM permiten la determinación de dicho parámetro, además de mostrar la homogeneidad de la muestra y la dispersión de las partículas.

La mejor forma de saber el tamaño de las partículas metálicas es la representación del tamaño de partícula, para lo cual se emplean histogramas.

Para la obtención del histograma se toma una pequeña cantidad procedente de la muestra utilizada en la termobalanza la cual se somete a una micrografía TEM. Posteriormente con la imagen que obtenemos del TEM (Anexo B1) se procede a medir el tamaño de las partículas mediante el programa *ScopePhoto®* y se exportan los valores de los diámetros a una hoja de cálculo (análisis de imagen).

Los parámetros calculados para cada distribución de tamaño de partículas metálicas son:

- diámetro medio
- desviación estándar (que se escribe como el error del diámetro medio en la tabla de datos)
- moda, que se corresponde con el valor de diámetro de partícula más probable (es el diámetro con mayor frecuencia relativa en la distribución)
- $AsIQ$ e I_k que son los parámetros de forma de la distribución, siendo el primero el coeficiente de asimetría intercuartil y el segundo el índice de curtosis.

El coeficiente de asimetría intercuartil ($AsIQ$) caracteriza a una distribución según su simetría, siendo la clasificación la sigue (esquemática en la Fig. 3.10):

- $AsIQ < -0.4$ la distribución es asimétrica negativa.
- $-0.4 < AsIQ < 0.4$ la distribución es simétrica.
- $AsIQ > 0.4$ la distribución es asimétrica positiva.

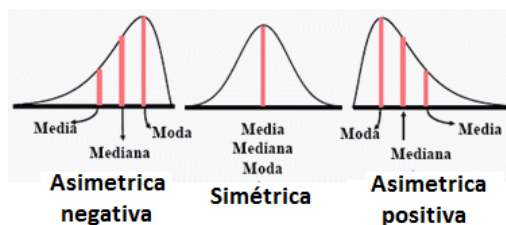


Fig. 3.10. – simetrías de distribución de partículas

El índice de curtosis (I_k) define como de “apuntada” es la distribución respecto a una distribución gaussiana normal, y los diferentes tipos de distribución según este índice son (Fig. 3.11):

- $I_k < -0.4$ distribución plana o platicúrtica.
- $-0.4 < I_k < 0.4$ distribución normal o mesocúrtica.
- $I_k > 0.4$ distribución con una moda muy definida o leptocúrtica.

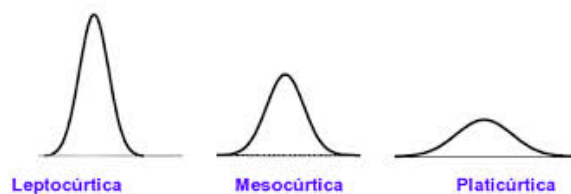


Fig. 3.11. – Tipos de curtosis

Los datos obtenidos a partir de la medición del tamaño de partículas en las micrografías (Anexo B 1) para los materiales obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento son los que aparecen en la Tabla 3.19:

Muestra	diámetro medio (nm)	moda	AsiQ	Ik
PN-H3	18.6 ± 3.4	19.3	1.9	13.6
PN-H5	23.0 ± 4.4	19.1	1.6	5.8
PN-H10	3.9 ± 1.2	5.2	4.5	31.2
PN-H42	3.5 ± 0.6	3.2	17.7	507.3

Tabla 3.19.- Valores estadísticos de tamaño de partícula en plantillas biomórficas

Se observa que todas las distribuciones son asimétricas positivas y leptocúrticas, sin embargo, a medida que la velocidad de calentamiento es mayor, la asimetría aumenta y las partículas son más uniformes tendiendo al valor medio (más leptocúrticas). Por otro lado, las partículas formadas son más pequeñas contra más rápido se alcanza la temperatura de descomposición (Fig. 3.12).

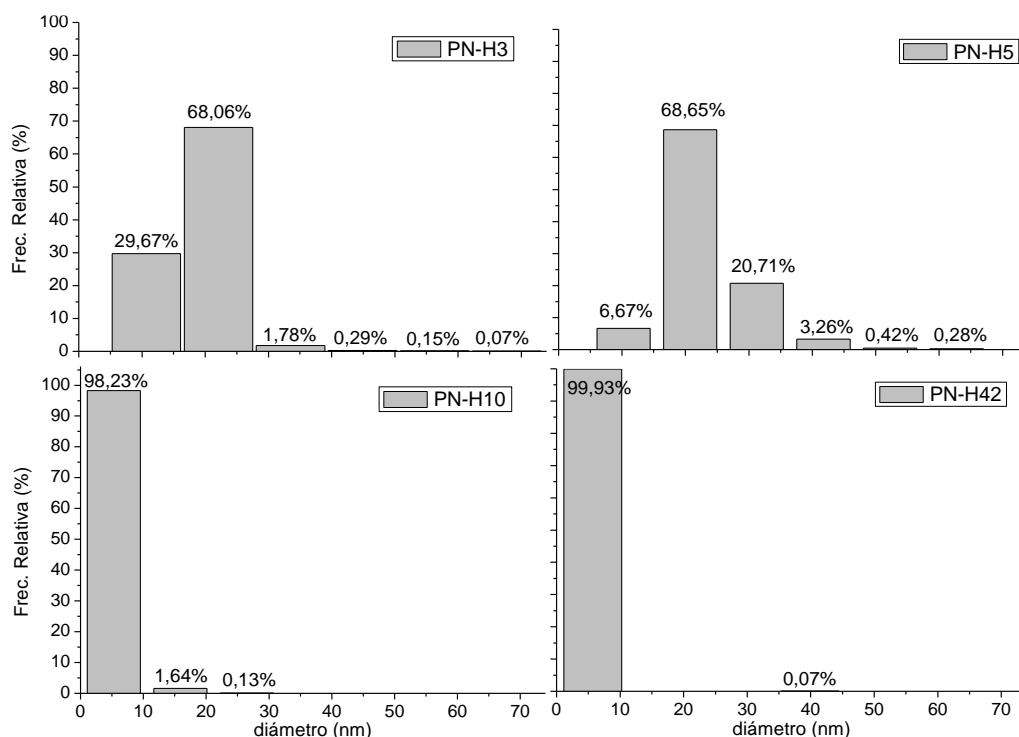


Fig. 3.12.- Distribución de tamaño de partícula metálicas en plantillas biomórficas

Se puede concluir que con velocidades lentas de calentamiento, las partículas que se originan son de mayor tamaño que las que se forman con velocidades de calentamiento más rápidas.

Se debe tener en cuenta que el estudio se realiza en la termobalanza con una cantidad pequeña de muestra, mientras que la síntesis del catalizador se lleva a cabo en un reactor vertical para la obtención de una cantidad de catalizador suficiente para varias reacciones.

El cambio de escala puede implicar cambios en el comportamiento de la descomposición debido a la homogeneidad del flujo de gas a través del lecho, de la uniformidad de la temperatura en toda la muestra, etc.

Se compara la muestra obtenida en la termobalanza (PN-H42) con la muestra producida en el reactor de flujo (Ni/CB), los tamaños para las partículas de níquel son iguales en ambos casos, pero la desviación estándar es ligeramente mayor en el caso de la muestra que procede del reactor de flujo (Tabla 3.20).

Muestra	Equipo	Peso inicial (mg)	diámetro medio (nm)	moda	AsiQ	lk
PN-H42	Termobalanza	50	3.5 ± 0.6	3.2	17.7	507.3
Ni/CB	Reactor de flujo	1200	3.6 ± 0.8	4.0	4.0	67.9

Tabla 3.20.- Valores estadísticas de tamaño de partícula con diferentes escalas

Los histogramas de las dos muestras son bimodales (Fig. 3.13). La moda principal engloba el 99.93 % de las partículas e incluye los diámetros menores de 11.4 nm, y la moda secundaria, con sólo el 0.07 % de las partículas, refleja la diferencia en los valores de asimetría, curtosis y varianza. Para la muestra PN-H42, la segunda moda se encuentra en el intervalo de tamaños de partícula entre 34.2 y 45.6 nm, mientras que para la muestra Ni/CB el intervalo es 22.8 – 34.2 nm.

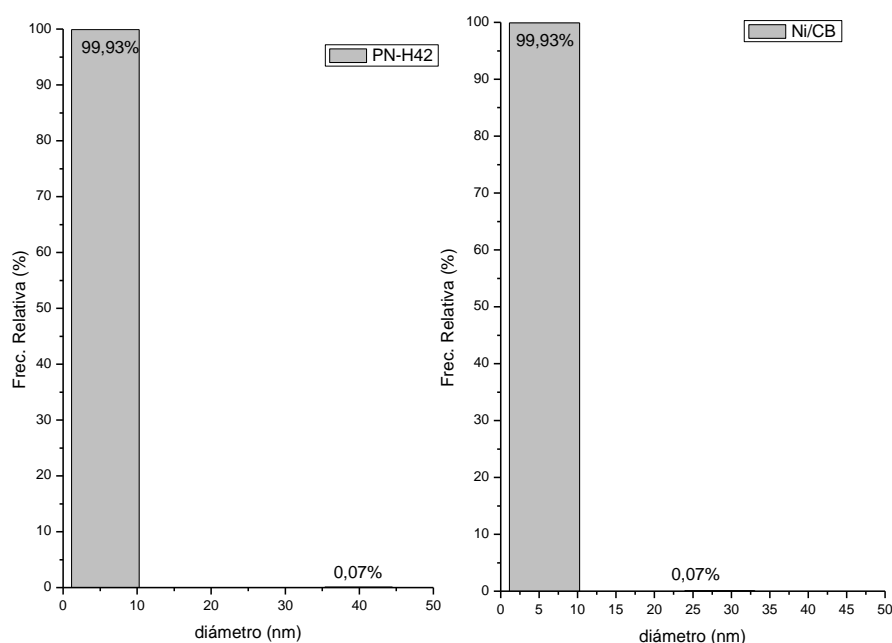


Fig. 3.13.- Distribución de tamaño de partícula de níquel en termobalanza y en reactor de flujo

Se puede decir que la velocidad de calentamiento elevada favorece tamaños de partículas de metal pequeños y homogéneos (distribuciones simétricas, leptocúrticas y con diámetros menores a 11.4 nm). El cambio de escala para la obtención de una cantidad mayor de producto (catalizador), no refleja cambios apreciables en los tamaños de partícula (el 99.9 % de las partículas mantienen el mismo tamaño, diámetros menores a 11.4 nm).

3.3 Test Catalítico

El objetivo último del trabajo es el refinado del bio-oil en un solo paso, lo que implica eliminar las etapas de separación y llevar a cabo las reacciones de mejora en un solo reactor. El proceso elegido para la valoración del método que proponemos es la HDO, ya que es de los más importantes en la bio-refinería.

Los aldehídos son uno de los compuestos mayoritarios presentes en la fracción líquida de la pirólisis de biomasa. Algunos de ellos son más solubles en agua, como el glutaraldehído (GTA) que es insoluble en aceite, mientras que otros son más solubles en la fase orgánica, como el benzaldehído, y algunos son parcialmente solubles en ambas fases como la Vanillina (VA).

La HDO de la vanillina (Fig 1.1 del apartado 1.5 del capítulo 1) da lugar a alcohol vanillinico (VOH) que es soluble en agua y p-cresol (MMF = 2-Methoxy-4-methylphenol) parcialmente soluble en ambas fases. En condiciones de reacción más severas se puede obtener guaiacol (DMF).

Con el fin de determinar los catalizadores activos para la HDO, se prueban los diferentes catalizadores sintetizados para la reacción de hidrogenación de la Vanillina.

3.3.1 Datos experimentales

Como catalizador de referencia se emplean nanohíbridos tipo Pd/NTC/SiO₂ ya que es el catalizador empleado en bibliografía (Ruiz *et al.*, 2011), con 1% en peso de paladio sobre nanotubos tipo “singlewall” crecidos sobre un soporte de sílice.

Se ensayan los catalizadores con metales más viables económicamente que el paladio y que son activos en hidrogenaciones.

Los catalizadores en consideración son:

- **Ni, NiCu y Co:** preparados sobre un soporte de sílica hidrofóbica impregnados mediante la técnica de humedad incipiente.
- **Ni, NiCu, Pd, PdCu y Cu:** preparados mediante su impregnación en platillas biomorficas (papel de filtro).

Se realizan varios ensayos para cada experiencia con el objetivo de asegurar reproducibilidad. Dichos ensayos serán la reacción de HDO de VA durante 30 min con velocidad de agitación 600 rpm llevada a cabo en el reactor comercial Parr 4590. La lista de catalizadores sintetizados se muestra en la Tabla 3.21 (empleando la misma nomenclatura que en su síntesis).

Catalizador	Metal	Carga (%wt)	Soporte
AO	-	-	Aerosil-R972
Co/A	Co	5	
CoCu/A	Co / Cu	5 / 5	
NiCu/A	Ni / Cu	5 / 5	
Co/NH	Co	5	Nanohibrido SWNT/SiO ₂
Pd/NH	Pd	1	
NiCu-1/CB	Ni / Cu	5 / 5	Material Carbonoso Biomórfico
NiCu-2.5/CB	Ni / Cu	5 / 2	
NiCu-10/CB	Ni / Cu	5 / 0.5	
NiCu-12.5/CB	Ni / Cu	5 / 0.4	
Ni/CB	Ni	5	
PdCu-2.5/CB	Pd / Cu	1 / 0.4	
PdCu-10/CB	Pd / Cu	1 / 0.1	
Pd/CB	Pd	1	
Cu/CB	Cu	5	

Tabla 3.21.- Catalizadores utilizados durante la investigación

En la Tabla 3.22 se detallan las condiciones de operación empleadas en cada uno de las experiencias realizadas.

Serie	Catalizador	Cantidad catalizador (mg)	Concentración VA	Estabilización	Activación
1	A	60	0.01M	24 h	-
	Co/NH	60			3 h
	Pd/NH	60			
	Pd/NH + A	60 (Pd/NH) + 30 (A)			
2	Co/A	60	0.01M	24 h	3 h
	CoCu/A	60			
	CoCu/A + A	60 (CoCu/A) + 30 (A)			
	NiCu/A	60			
3	Ni/CB	60	0.03M	24 h	5 h
					3 h
					-
	Ni/CB	60	0.03M	30 min	5 h
					3 h
					-
4	NiCu/A	60	0.03 M	30 min	3 h
	Cu/CB				-
	Ni/CB				
	NiCu-12.5/CB				
	NiCu-10/CB				
	NiCu-2.5/CB				
	NiCu-1/CB				
	Pd/CB				
	PdCu-10/CB				
	PdCu-2.5/CB				

Tabla 3.82.- Resumen de experimentos del test catalítico

Las condiciones usadas en las series 3 y 4 se establecieron tras los resultados de experimentos anteriores y se ha aumentado la concentración del reactivo para una mejor valoración de la reacción al alejarse del umbral inferior del detector de cromatografía (la concentración de las primeras series se fija por el valor de la

bibliografía para esta reacción). Para todas las series hay que considerar una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 100 °C, temperatura a la que se realiza la activación, en caso de haberla.

Los resultados de las tandas de experimentos 1 y 2 en términos de rendimientos, conversión y selectividad se encuentran en las Fig 3.14.

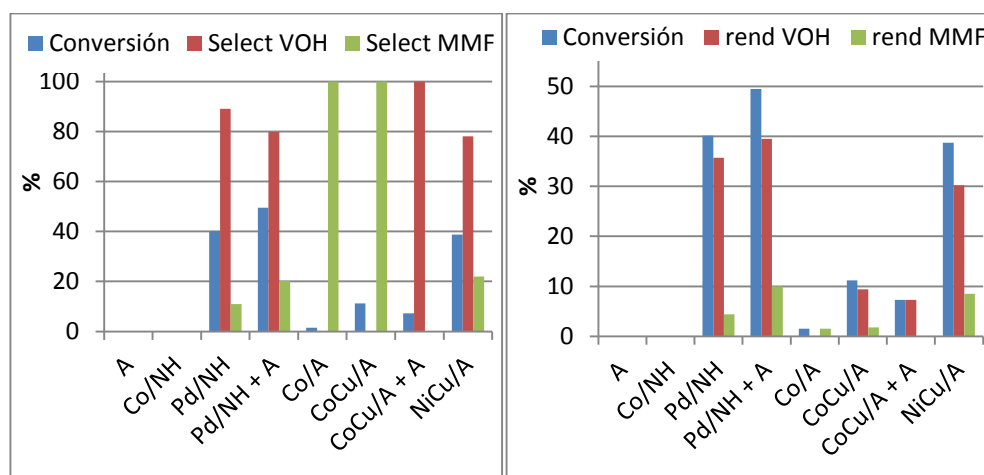


Fig. 3.14.- Comparación de resultados de conversiones, rendimientos y selectividades para la HDO de VA (0.01 M) a 100 °C y 15 bar H₂, 600 rpm y 30 min de reacción

La sílice hidrofóbica no posee actividad catalítica, sin embargo, su presencia durante la reacción cambia los rendimientos y conversiones. La adicción de Aerosil R972 aumenta la fracción de emulsión formada y por tanto el área interfacial, pero al mismo tiempo, eleva la cantidad de sólido dispuesto en la interfase generando una resistencia física a la transferencia de solutos a través de la interfase, por lo que el efecto sobre la reacción se debe al balance entre ambos efectos.

El catalizador Co/NH no es activo, sin embargo el Co/A tiene actividad aunque con baja conversión. La diferencia entre ambos catalizadores se debe a la reducción previa del catalizador tipo Me/A, ya que la reducción del cobalto requiere de altas temperaturas y la reducción “in situ” en el reactor no es suficiente para la activación del catalizador.

La adicción de Aerosil R-972 al catalizador se emplea para mejorar la emulsión, sin embargo, la mezcla del catalizador CoCu/A con Aerosil R-972 fresco empeora la actividad del catalizador CoCu/A, lo que implica una alta resistencia a la transferencia de masa y poco incremento del área interfacial.

El catalizador bimetálico de NiCu/A tiene una actividad similar al catalizador de referencia (Pd/NH). Esto supone una mejora económica en la síntesis del catalizador y los elementos activos empleados, sin embargo, el rendimiento a VOH disminuye ligeramente. Considerando los resultados obtenidos, el catalizador de NiCu soportado en Aerosil R-972 es la elección mejor para la reacción en estudio.

Los catalizadores de plantilla biomorfica se sintetizan en atmosfera reductora y el metal está distribuido en forma de nanopartículas muy dispersas. Las nanopartículas se reducen mejor que las partículas de metal mayores, por lo que se considera una reducción más corta en el reactor para la activación del catalizador.

La serie de experimentos 3 se efectúa para la optimización de la reducción del catalizador y tiempo de estabilización de la emulsión. Las reacciones se realizan con 60 mg de catalizador Ni/CB, a 600 rpm durante 30 min y con una alimentación de 10 mL de VA (0.03M). El resultado de estos ensayos figura en la Tabl3.23, donde se aprecia que la reducción de no supone una mejora notable en la reacción.

Estabilización	Reducción/activación	Rend. a VOH (%) $\pm 2\%$	Rend. a MMF (%) $\pm 0.5\%$	Conv. de VA (%) $\pm 2\%$
24 h	10 °C/min hasta 100 °C 5 h a 100 °C	21	3	24
	10 °C/min hasta 100 °C 3 h a 100 °C	15	2	17
	-	21	7	28
30 min	10 °C/min hasta 100 °C 5 h a 100 °C	23	2	25
	10 °C/min hasta 100 °C 3 h a 100 °C	14	2.5	17
	-	21	8	30

Tabla 3.23.- Optimización del tiempo de estabilización de la emulsión y reducción del catalizador

El porcentaje de error por reproducibilidad (2% en rendimiento de VOH, 0.5% en rendimiento de MMF y 2% sobre la conversión) se debe a los 5 análisis del cromatografo por cada muestra y las 3 repeticiones de cada experimento.

La estabilidad de la emulsión varía entre 30 min y 1 día en función del surfactante, las fases y la energía. Puesto que la agitación en el reactor supone una alteración en la emulsión, se comprueba que con 30 min de estabilización es tiempo suficiente para el objetivo (la reacción).

Una vez optimizada la estabilidad de la emulsión y la activación del catalizador, de forma que se reducen los tiempos respecto a las series 1 y 2, se realiza el test catalítico (serie 4) de los catalizadores biomórficos y un catalizador de referencia (NiCu/A) con la misma concentración inicial de reactivo.

Los rendimientos de los catalizadores biomorficos se muestran en la Fig 3.15, donde se aprecia que el aumento de contenido en cobre disminuye la conversión que se alcanza con ese catalizador:

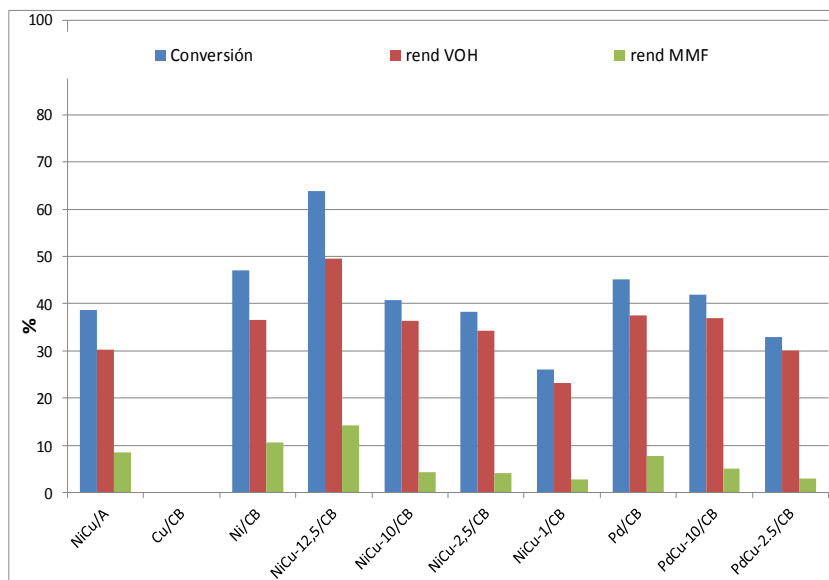


Fig. 3.15.- Conversión y rendimientos para HDO del VA con catalizadores biomorficos

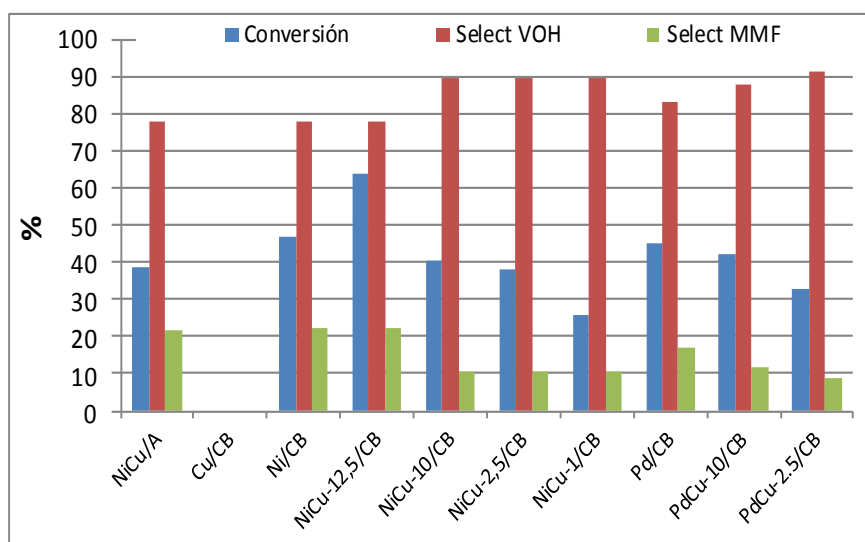


Fig. 3.16.- Conversión y selectividad para HDO del VA con catalizadores biomorficos

3.3.2 Discusión de resultados

De acuerdo con los resultados obtenidos, el catalizador NiCu/A posee más actividad que el NiCu-1/CB (con igual carga metálica). Sin embargo, la selectividad a VOH del catalizador biomorfico es mayor. El cobre no tiene actividad catalítica, por lo que su efecto es sólo como dopante del elemento activo.

El paladio y el níquel son más selectivos a VOH, como se aprecia en la Fig3.16, sin embargo, los catalizadores bimetalicos (con presencia de cobre) presentan mayor selectividad que los monometalicos. Se aprecia una disminución de la conversión y un aumento de la selectividad a VOH al aumentar la cantidad de cobre en los catalizadores bimetalicos.

El paladio y el níquel son selectivos a VOH, como se aprecia en los catalizadores biomorficos. El rendimiento en ambos casos a alcohol vanillinico es similar, pero la selectividad hacia el mismo es mayor con paladio.

Según los resultados obtenidos durante el test catalítico se concluye:

- El cobre no es activo y los catalizadores bimetalicos con cobre son menos activos y menos selectivos a VOH que el catalizador mono-metalico sin cobre.
- La actividad catalítica más elevada a 100 °C la dan los catalizadores de Ni/CB y PdCu-2.5/CB que es similar a la actividad del NiCu/A, aunque la selectividad a alcohol vanillinico es menor. Considerando la mejora operativa que supone la eliminación de dos etapas en el proceso (reducción previa y reducción en el reactor a presión), se plantea la alternativa de optimización de la reacción con catalizadores de plantilla biomorfica.

3.4 Caracterización

Se analiza el material carbonoso de los catalizadores biomorficos con los diferentes metales empleados como elemento activo y el tamaño de partículas metalizas y su distribución.

3.4.1 Material carbonoso

Como se ha mencionado en el apartado 3.2.1, los espectros Raman de la mayoría de las formas del carbono incluyen dos bandas principales asociadas con los defectos estructurales y el orden grafítico.

Los espectros Raman de estos catalizadores se presentan en la Fig. 3.17, donde se puede ver que son muy similares, y por ello las relaciones de las bandas son del mismo orden.

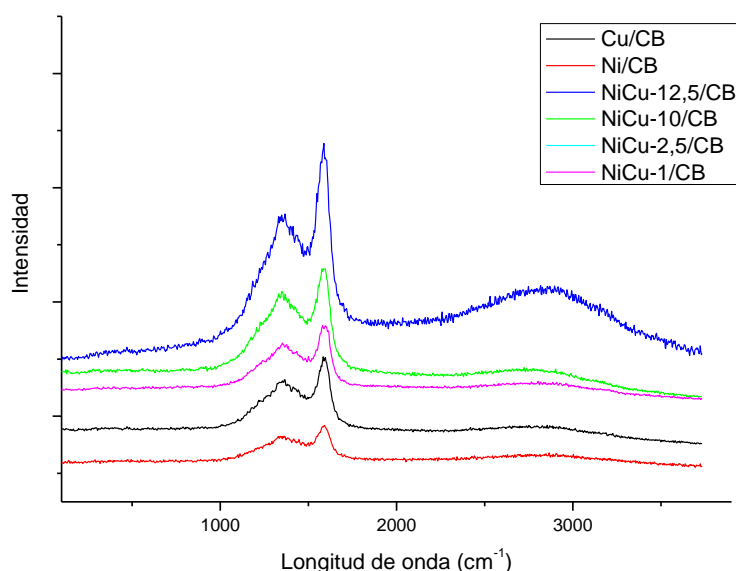


Fig. 3.17.- Espectro Raman de catalizadores biomorficos de níquel y cobre

En la Tabla 3.24 se presentan las relaciones de las intensidades de las bandas asociadas a la estructura del material carbonoso:

	I_D/I_G	$I_D/(I_D+I_G)$
Cu/CB	0.902 ± 0.01	0.474 ± 0.003
Ni/CB	0.976 ± 0.02	0.494 ± 0.004
NiCu-12.5/CB	0.862 ± 0.01	0.463 ± 0.003
NiCu-10/CB	0.916 ± 0.004	0.478 ± 0.001
NiCu-1/CB	0.917 ± 0.02	0.478 ± 0.001

Tabla 3.24.- Relación de bandas D y G para catalizadores biomórficos de níquel y cobre

La relación de intensidades de las bandas características muestran menos defectos estructurales en los catalizadores biomórficos de cobre ($I_D/I_G \approx 0.902$) que en los de níquel ($I_D/I_G \approx 0.976$).

En catalizadores de níquel dopados con una cantidad de cobre menor de 10 % en peso, respecto al peso total de metales en el catalizador, el ordenamiento grafítico aumenta disminuyendo los defectos estructurales. Aumentando la cantidad de cobre, se incrementan los defectos respecto al bimetálico con menos de un 10% de cobre, aunque los catalizadores bimetálicos siguen siendo más ordenados estructuralmente que el catalizador de cobre (Tabla 3.24).

El catalizador de paladio tiene una estructura más/menos ordenada, y la presencia de cobre junto con el paladio aumenta los defectos estructurales (Tabla 3.25):

	I_D/I_G	$I_D/(I_D+I_G)$
PdCu-10/CB	0.916 ± 0.03	0.478 ± 0.001
PdCu-2.5/CB	0.926 ± 0.03	0.481 ± 0.001

Tabla 3.25.- Relación de bandas D y G para biomórficos de paladio y cobre

Los espectros Raman de los catalizadores biomorficos basados en paladio se representan en la Fig. 3.18:

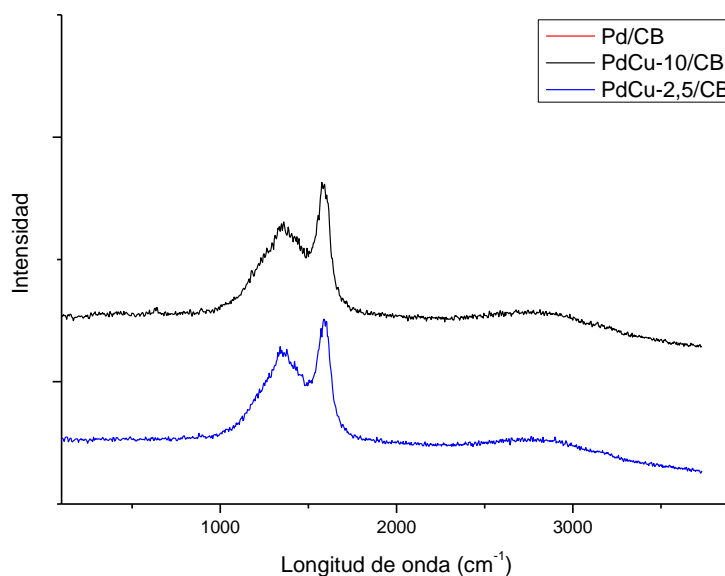


Fig. 3.18.- Espectro Raman de catalizadores biomorficos de paladio y cobre

La presencia de un metal aumenta los defectos del material carbonoso procedente de la plantilla biomórfica.

En los catalizadores bimetálicos, al aumentar la cantidad de cobre, se aprecian más defectos en la materia carbonosa.

3.4.2 Tamaño de partículas metálicas

El análisis de micrografías TEM de cada uno de los catalizadores biomorficos (Anexo B 2), permite la obtención de la distribución del tamaño de las partículas metálicas presentes que se caracterizan por el diámetro medio, la moda y los coeficientes de forma (Tabla3.26):

Muestra	diámetro medio (nm)	moda	AsiQ	lk
Cu/CB	10.2 ± 2.3	8.8	0.5	-1.0
Ni/CB	3.6 ± 0.8	4.0	4.0	67.9
Pd/CB	8.7 ± 3.6	6.3	0.5	0.7
NiCu-12.5/CB	5.5 ± 3.0	5.7	-0.01	77.6
NiCu-2.5/CB	4.2 ± 0.5	3.7	-0.3	-0.3
PdCu-10/CB	2.9 ± 0.9	2.9	0.5	0.2
PdCu-2.5/CB	3.1 ± 1.6	4.0	0.2	4.9

Tabla 3.26.- Valores estadísticas de tamaño de partícula en catalizadores biomórficos

Las partículas metálicas de cobre en el catalizador son más grandes que las partículas de paladio, y las de níquel son las de menor tamaño.

En los catalizadores bimetálicos de níquel y cobre, al aumentar la cantidad de cobre, se aprecian partículas metálicas mayores, sin embargo, en los de paladio y cobre, la adicción de cobre provoca una disminución en el diámetro de las nanopartículas, y el aumento de 0.1% a 0.4% en peso de cobre afecta más a la forma de la distribución que al tamaño de las partículas (Tabla3.26).

Capítulo 4: Conclusiones

Se ha optimizado la reacción de hidrogenación (HDO), primordial en el proceso de refinado del bio-oil, en una sola etapa y el tiempo empleado en el proceso, siendo ahora económicamente más viable. Esto se consigue gracias a que no es necesario la separación de las fases acuosa y orgánica.

Con el fin de mejorar la transferencia de productos entre ambas fases aumentando el área interfacial, se ha formado una emulsión estabilizada por sólidos que son más fácilmente recuperables que los emulsionantes tradicionales. La reacción en la emulsión ocurre en la interfase donde se localiza el catalizador, por lo que se pretende que el sólido actúe de surfactante y catalizador al mismo tiempo.

Se han estudiado los catalizadores que formen la emulsión deseada y que a su vez sean catalíticamente activos. De todos los investigados, los catalizadores biomórficos son los más adecuados ya que mejoran la reacción y son más sencillos de sintetizar que los catalizadores nanohíbridos que aparecen en bibliografía. En los primeros no es necesaria la etapa de pre-reducción y posterior activación "in-situ" como ocurre en el caso de los catalizadores Me/suporte y además son más económicos.

Los catalizadores biomórficos se forman por degradación térmica de un material celulósico impregnado con una sal precursora del elemento activo. Se realiza un estudio a distintas rampas de temperatura y atmósferas para determinar las condiciones que conducen al mejor catalizador. Se demuestra que una elevada velocidad de calentamiento favorece la formación de un tamaño pequeño de las partículas de metal, con una distribución leptocúrtica. De las atmósferas utilizadas, la que contiene una cierta cantidad de hidrógeno es la más adecuada, lo que demuestra que la presencia de este gas mejora la reducción del metal activo sin influir en la cinética de descomposición de celulosa.

Estos catalizadores se obtienen por la impregnación de las plantillas con metales económicamente viables (níquel y cobre). Con éstos se mejora el rendimiento a MMF (p-cresol), que es el producto de interés desde el punto de vista del aprovechamiento como bio-combustible, y la conversión de VA frente a metales con menos viabilidad como el paladio.

En las condiciones de operación estudiadas se consiguen alcanzar rendimientos notablemente superiores de alcohol vainilínico. Este compuesto posee un alto valor añadido como reactivo de síntesis en la industria de la química fina y en la síntesis de moléculas biológicamente activas.

El objetivo final de este trabajo es alcanzar una mejora de la reacción HDO, que se ha conseguido en el estudio realizado gracias a que, como se ha reseñado:

- No se requiere la separación posterior de fases (formadoras de la emulsión), lo que reduce las etapas de trabajo.
- Se consigue un mejor contacto del catalizador con el reactivo (aumento del área interfacial donde se sitúa el catalizador por medio de formación de emulsión).
- Se emplea un sólido que se separa fácilmente al acabar la reacción por medio de filtración y que actúa simultáneamente de catalizador y estabilizante de emulsiones.
- Se utiliza un catalizador económicamente viable y de fácil síntesis (catalizador biomórfico):
 - ❖ Se sustituye el Pd (metal caro) por otros más económicos como el Ni y el Cu.
 - ❖ No hay que pre-reducir ni activar el catalizador.

- ❖ La descomposición térmica de papel de filtro impregnado en nitrato del elemento activo en presencia de 5 % de hidrógeno es más sencilla y barata que la síntesis de nanohíbridos Me/NTC/soporte.

Capítulo 5: Bibliografía:

- Arseneau, D. F. (1971) Competitive reactions in thermal decomposition of cellulose. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 49, n. 4, p. 632.
- Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. (2009) Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, v. 50 (12), p. 3147-3157.
- Binks, B.P., Clint, J.H., Fletcher, P.D.I., Rippon, S., Lubetkin, S.D., and Mulqueen, P.J. (1998) Kinetics of swelling of oil-in-water emulsions. *Langmuir*, v. 14, n. 19, p. 5402-5411.
- Binks, B.P., Clint, J.H., Fletcher, P.D.I., Rippon, S., Lubetkin, S.D., and Mulqueen, P.J. (1999) Kinetics of swelling of oil-in-water emulsions stabilized by different surfactants. *Langmuir*, v. 15, n. 13, p. 4495-4501.
- Binks, B.P., and Lumsdon, S.O. (2000) Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, v. 16, n. 23, p. 8622-8631.
- Binks, B.P., Fletcher, P.D.I., Holt, B.L., Kuc, O., Beaussoubre, P., and Wong, K. (2010) Compositional ripening of particle- and surfactant-stabilised emulsions: a comparison. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 9, p. 2219-2226.
- Bridgwater, A.V. (2012) Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, n. 0, p. 68-94.
- Brockner, W.; Ehrhardt, C.; Gjikaj, M. (2007) Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}$ - and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, v. 456, n. 1, p. 64-68.
- Castillo, S. y Lozano, Y. (2009) Estudio de Mercado: “Viabilidad de los biocombustibles: biodiesel y bioetanol”.
- Cho, J.; Davis, J. M.; Huber, G. W. The Intrinsic Kinetics and Heats of Reactions for Cellulose Pyrolysis and Char Formation. *Chemsuschem*, v. 3, n. 10, p. 1162-1165, 2010 2010.
- Crossley, S., Faria, J., Shen, M., and Resasco, D.E. (2010) Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. *Science*, v. 327, n. 5961, p. 68-72.
- Demirbas, A. (2010) *Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities*. Ed. Springer, ISBN 978-1-84882-721-9.
- Doyle, C. D. (1962) Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 6, n. 24, p. 4.
- Ed de Jong, A.H., Patrick Walsh and. Maria Wellisch. (2012) *Biorefineries. Value Added Products from. Biorefineries – Biobased Chemicals. Implementing Agreement on Bioenergy Task 42 Biorefinery* 24-02-2012, p.36.
- Frelichowska, J., Bolzinger, M.-A., and Chevalier, Y. (2010) Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 351, n. 2, p. 348-356.
- Hemstock, S. (2006) *The Biomass Assessment Handbook*. Routledge, ISBN 1-84407-285-1.
- Huber, G. W.; Dumesic, J. A. (2006) An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*, v. 111, n. 1-2, p. 119-132.

- Kawahara, J., Ohmori, T., Ohkubo, T., Hattori, S., and Kawamura, M. (1992) The structure of glutaraldehyde in aqueous-solution determined by ultraviolet-absorption and light-scattering. *Analytical Biochemistry*, v. 201, n. 1, p. 94-98.
- Kraft, D.J., Luigjes, B., de Folter, J.W.J., Philipse, A.P., and Kegel, W.K. (2010) Evolution of Equilibrium Pickering Emulsions-A Matter of Time Scales. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 38, p. 12257-12263.
- Lin, Y.-C. et al. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 46, p. 20097-20107, Nov 19 2009.
- Maali, A., Mosavian, M. T. H. (2013) Preparation and Application of Nanoemulsions in the Last Decade (2000 – 2010). *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 34, p. 14.
- Makosza, M. (2000) Phase-transfer catalysis. A general green methodology in organic synthesis. *Pure Appl. Chem.*, v. 72, n. 7, p. 5.
- Mamleev, V., Bourbigot, S., Le Bras, M., Yvon, J., Lefebvre, J. (2006) Model-free method for evaluation of activation energies in modulated thermogravimetry and analysis of cellulose decomposition. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 4, p. 1276-1292.
- Midmore, B.R. (1999) Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 213, n. 2, p. 352-359.
- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., and Jensen, A.D. (2011) A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis a-General*, v. 407, n. 1-2, p. 19.
- Naik, S. D.; Doraiswamy, L. K. (1998) Phase Transfer Catalysis: Chemistry and Engineering. *AIChE Journal*, v. 44, n. 3, p. 35.
- Ohtake, T., Hano, T., Takagi, K., and Nakashio, F. (1987) Effects of viscosity on drop diameter of w/o emulsion dispersed in a stirred tank. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 20, n. 5, p. 443-447.
- Orfao, J. J. M.; Antunes, F. J. A.; Figueiredo, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. *Fuel*, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb 1999.
- Ozawa, T. (1965) A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, p. 1881.
- Pickering, S.U. (1907) Emulsions. *Journal of the Chemical Society*, v. 91, p. 2001-2021.
- Resasco, D. E., Alvarez, W.E., Pompeo, F., Balzano, L., Herrera, J.E. (2002) A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 4, p. 5.
- Ruiz, M.P., Faria, J., Shen, M., Drexler, S., Prasomsri, T., Resasco, D.E. (2011) Nanostructured Carbon-Metal Oxide Hybrids as Amphiphilic Emulsion Catalysts. *Chemsuschem*, v. 4, n. 7, p. 964-974.
- Sandu, I. C. A., Brebu, M., Luca, C., Sandu, I., Vasile, C. (2003) Thermogravimetric study on the ageing of lime wood supports of old paintings. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, n. 1, p. 83-91.
- Serbanescu, C. Kinetic analysis of cellulose pyrolysis: a short review. *Chemical Papers*, 2014.
- Sharma, R.K., Bakhshi, N.N. (1993) Catalytic upgrading of pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, v. 7, n. 2, p. 306-314.

- Shen, M., Resasco, D.E. (2009) Emulsions Stabilized by Carbon Nanotube-Silica Nanohybrids. *Langmuir*, v. 25, n. 18, p. 10843-10851.
- Shigapov, A. N. et al. (2001) The preparation of high-surface area, thermally-stable, metal-oxide catalysts and supports by a cellulose templating approach. *Applied Catalysis a-General*, v. 210, n. 1-2, p. 287-300.
- Starks (1971), C.M. Phase-Transfer Catalysis. I. Heterogeneous Reactions Involving Anion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts. *J. AM. CHEM. SOC.*, v. 93, p. 5.
- Wang, S., He, Y.J., and Zou, Y. (2010) Study of Pickering emulsions stabilized by mixed particles of silica and calcite. *Particuology*, v. 8, n. 4, p. 390-393.
- Wang, C.Y., Yang, R., Chen, Y.H., and Tong, Z. (2010) Janus Particles Prepared by Pickering Emulsion Template. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, v. 31, n. 5, p. 864-866.
- Yang, F., Wang, J., Lan, Q., Sun, D.J., and Li, C.X. (2009) Research Progress on Pickering Emulsions. *Progress in Chemistry* 21, 1418-1426.
- Yang, H., Yang, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis Fuel, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788.

Anexos

Anexo A: Análisis integral de datos. Cinética de descomposición

Anexo A 1: Ajuste para celulosa en polvo: Pirolisis

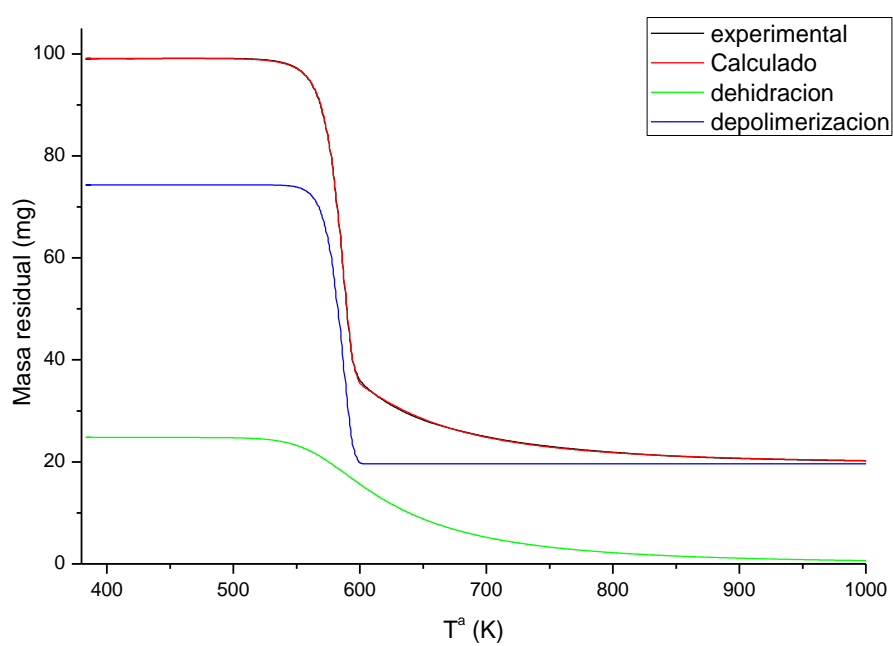


Fig. A.1.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , $3^\circ C/min$). Modelo 1 Solución 1

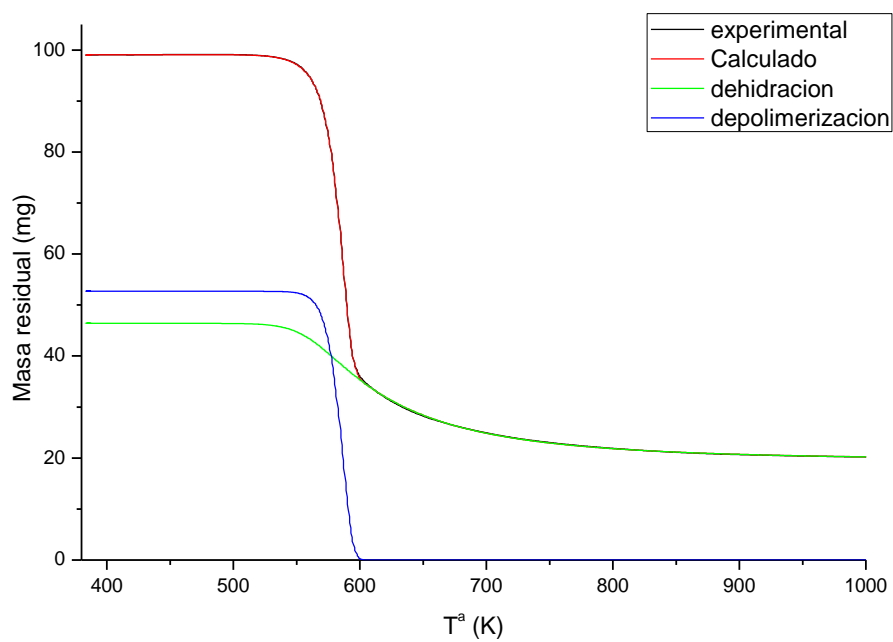


Fig. A.2.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , 3 °C/min). Modelo 1 Solución 2

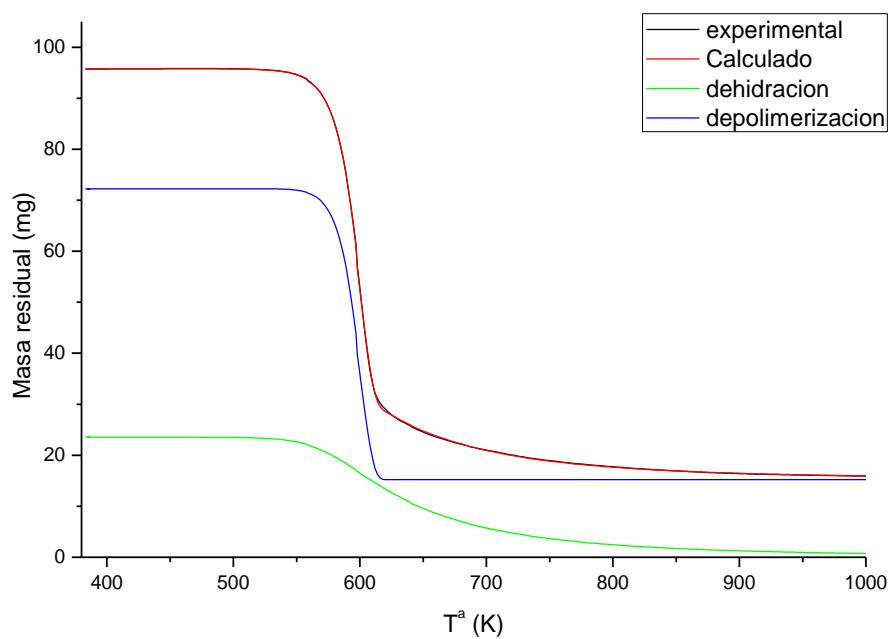


Fig. A.3.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , 10 °C/min). Modelo 1 Solución 1

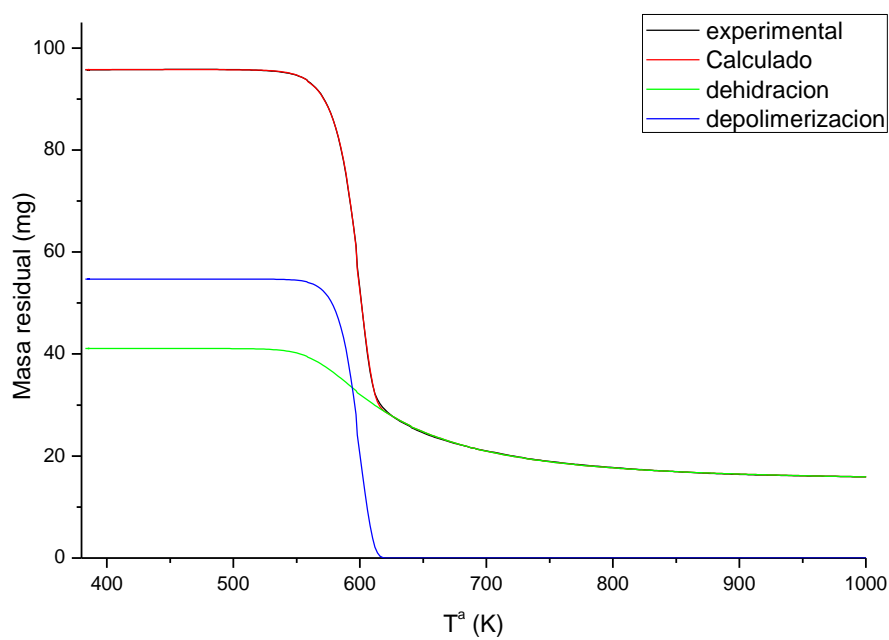


Fig. A.4.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , 10 °C/min). Modelo 1 Solución 2

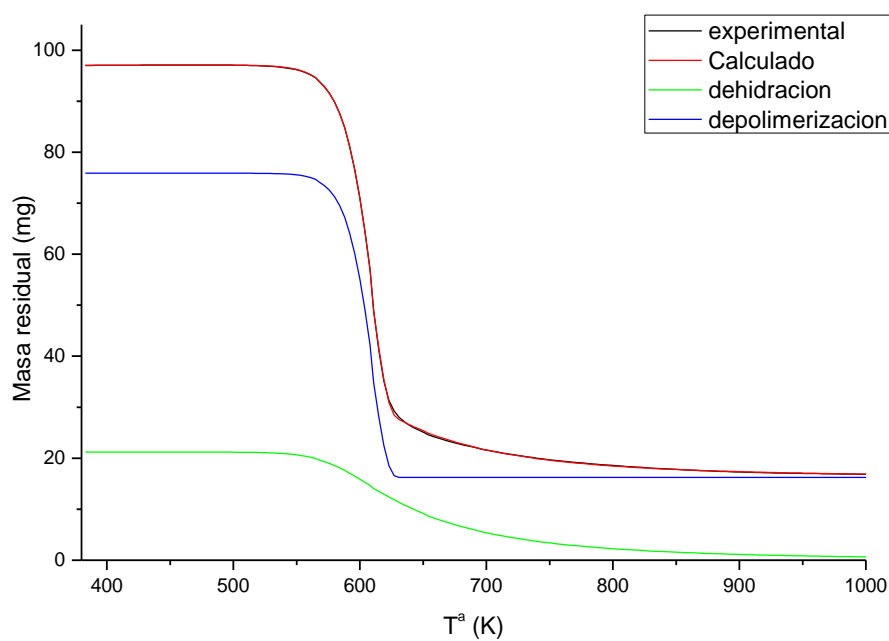


Fig. A.5.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , 20 °C/min). Modelo 1 Solución 1

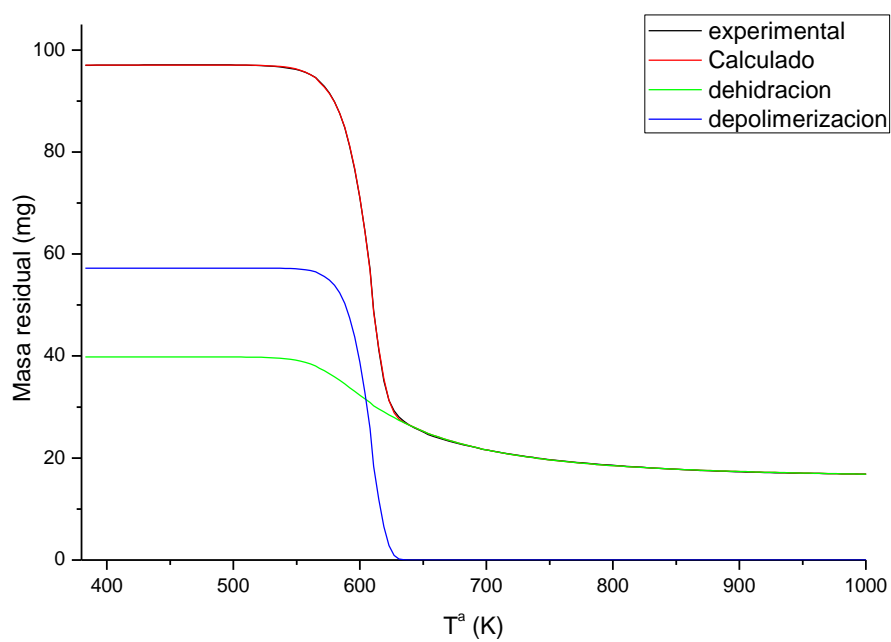


Fig. A.6.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , 20 °C/min). Modelo 1 Solución 2

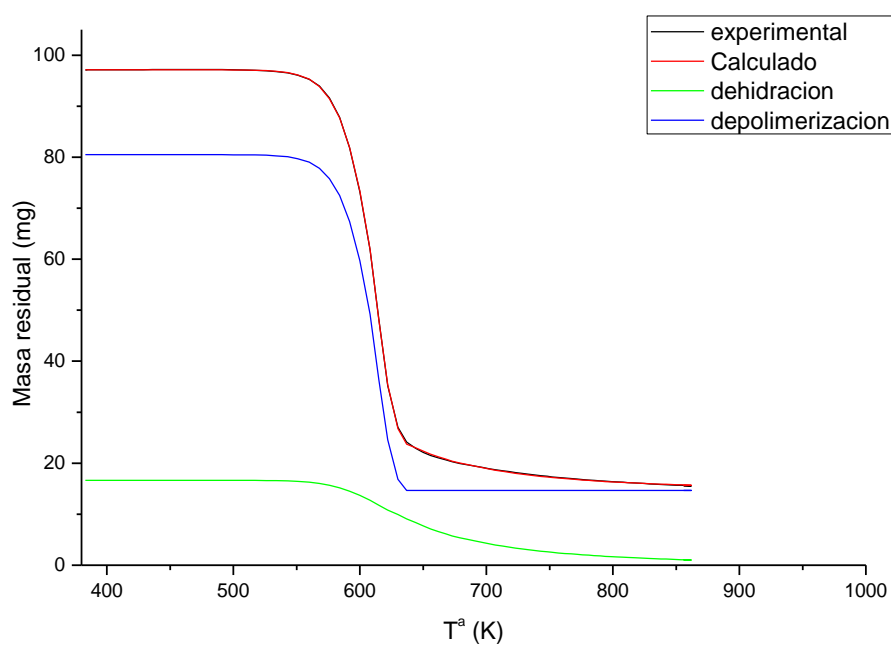


Fig. A.7.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , 42 °C/min). Modelo 1 Solución 1

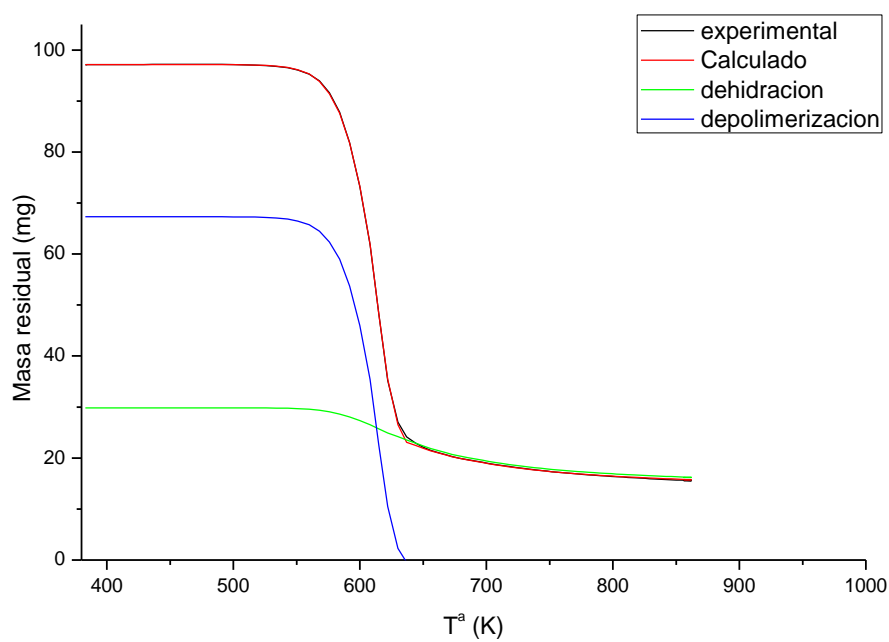


Fig. A.8.- Descomposición de celulosa en polvo (N_2 , $42\text{ }^\circ\text{C/min}$). Modelo 1 Solución 2

Anexo A 2: Ajuste para celulosa en polvo: Reducción

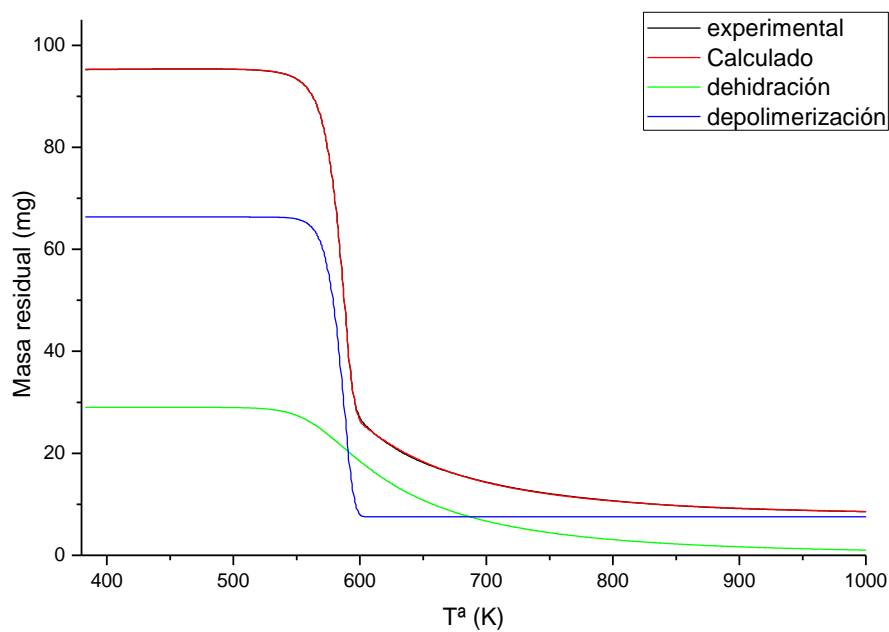


Fig. A.9.- Descomposición de celulosa en polvo ($5\text{ }\%H_2/N_2$, $3\text{ }^\circ\text{C/min}$). Modelo 1 Solución 1

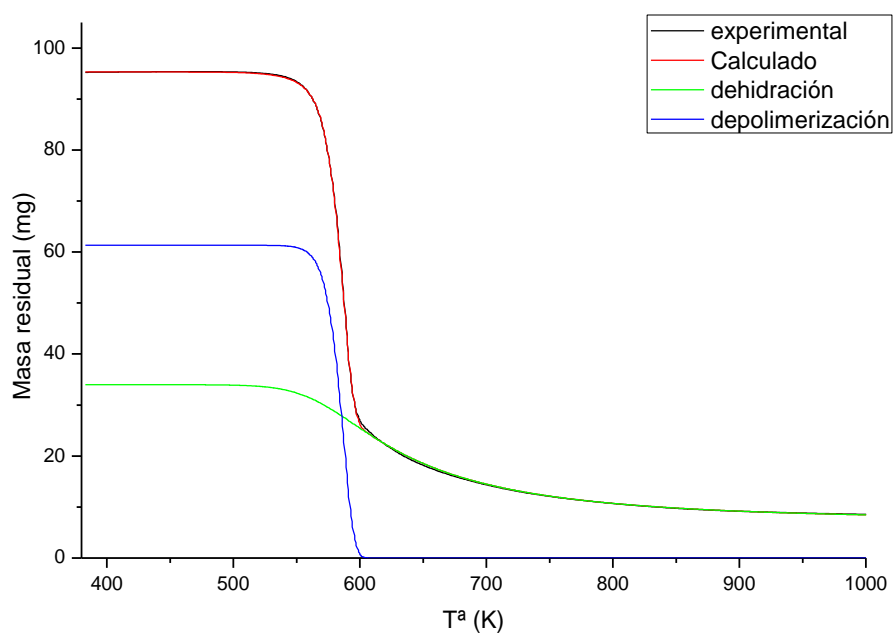


Fig. A.10.- Descomposición de celulosa en polvo (5 %H₂/N₂, 3 °C/min). Modelo 1 Solución 2

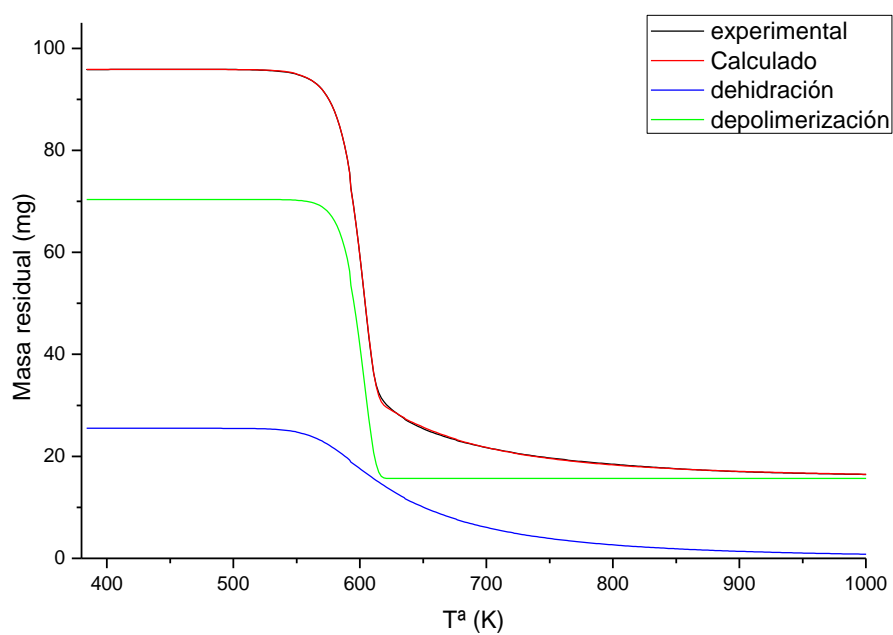


Fig. A.11.- Descomposición de celulosa en polvo (5 %H₂/N₂, 10 °C/min). Modelo 1 Solución 1

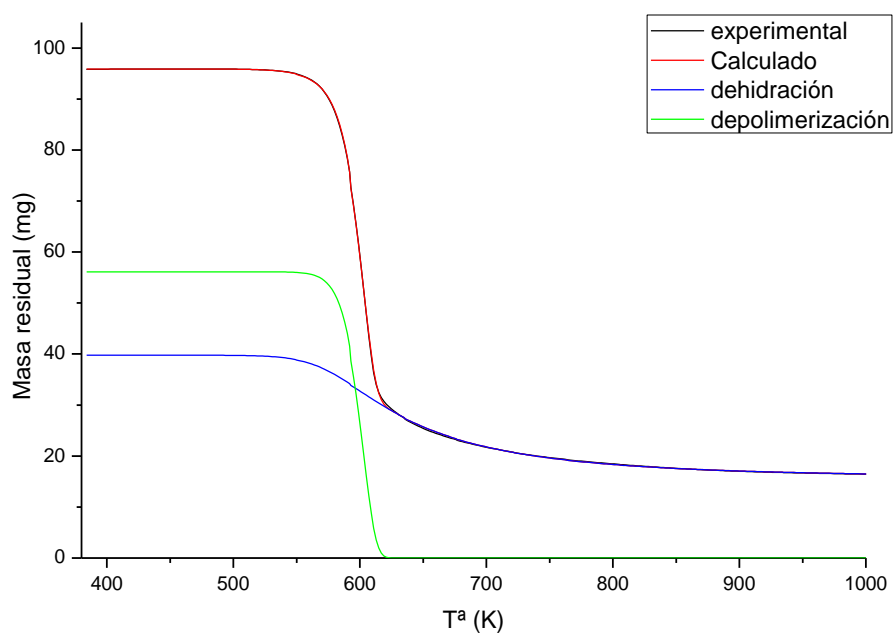


Fig. A.12.- Descomposición de celulosa en polvo (5 %H₂/N₂, 10 °C/min). Modelo 1 Solución 2

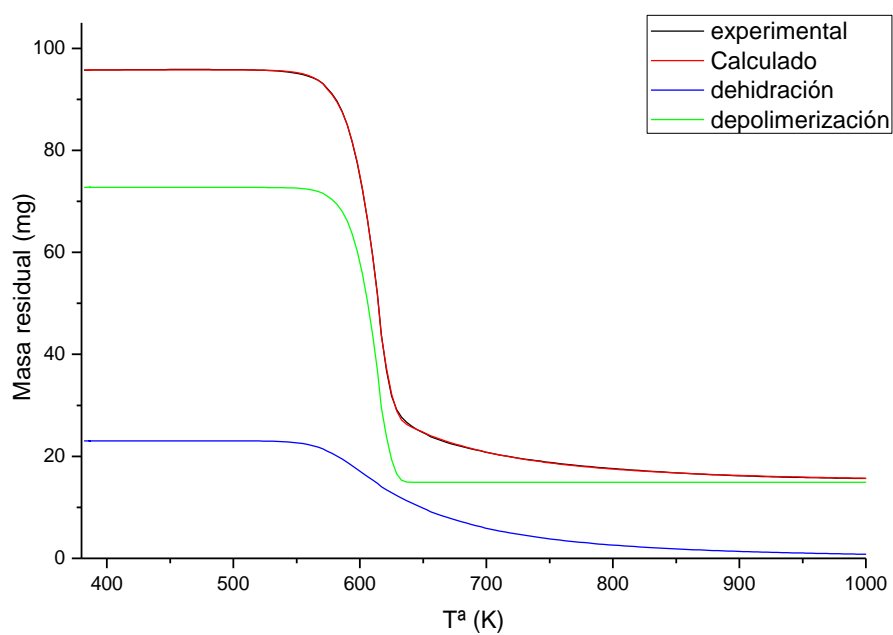


Fig. A.13.- Descomposición de celulosa en polvo (5 %H₂/N₂, 20 °C/min). Modelo 1 Solución 1

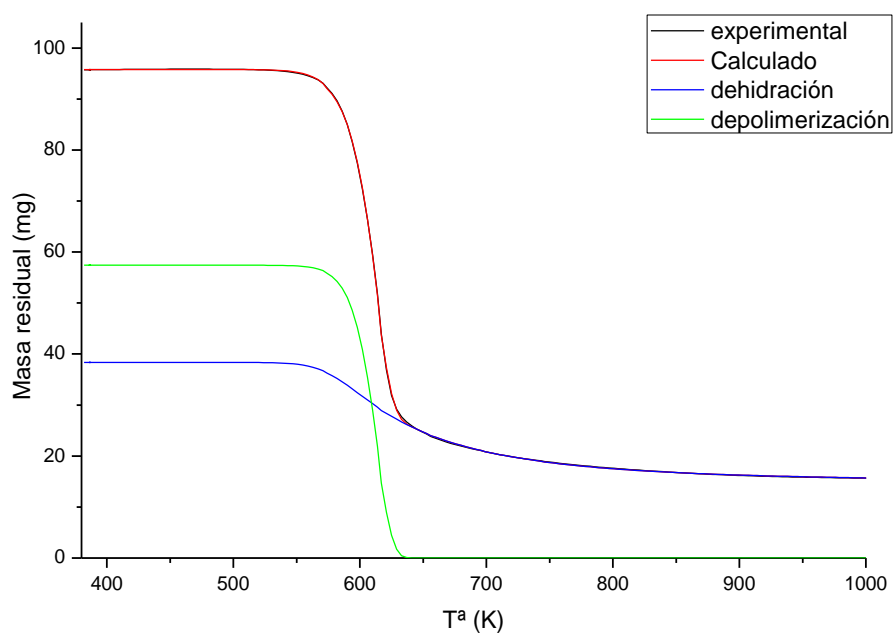


Fig. A.14.- Descomposición de celulosa en polvo (5 %H₂/N₂, 20 °C/min). Modelo 1 Solución 2

Anexo A 3: Ajuste para papel de filtro: Pirolisis

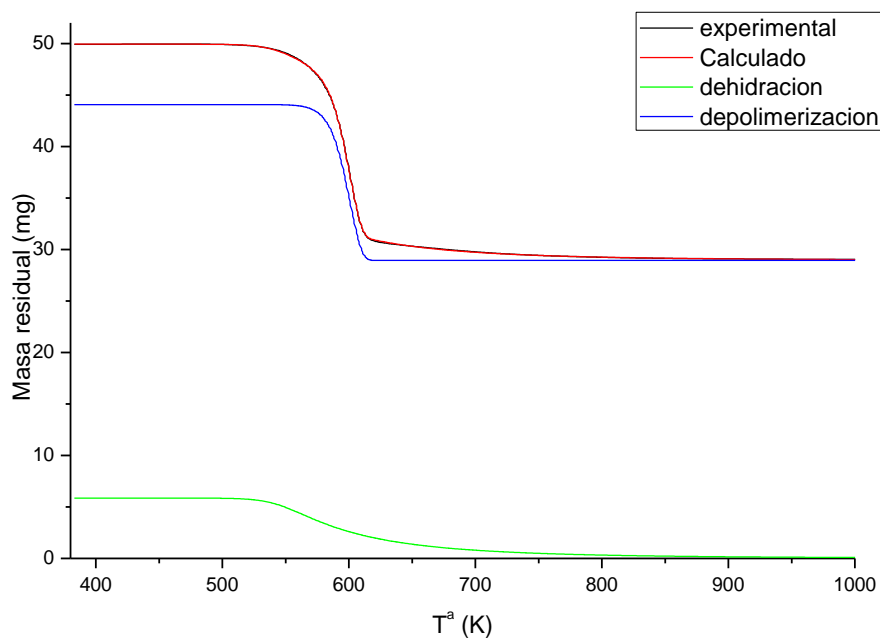


Fig. A.15.- Descomposición de papel de filtro (N₂, 3 °C/min). Modelo 1 Solución 1

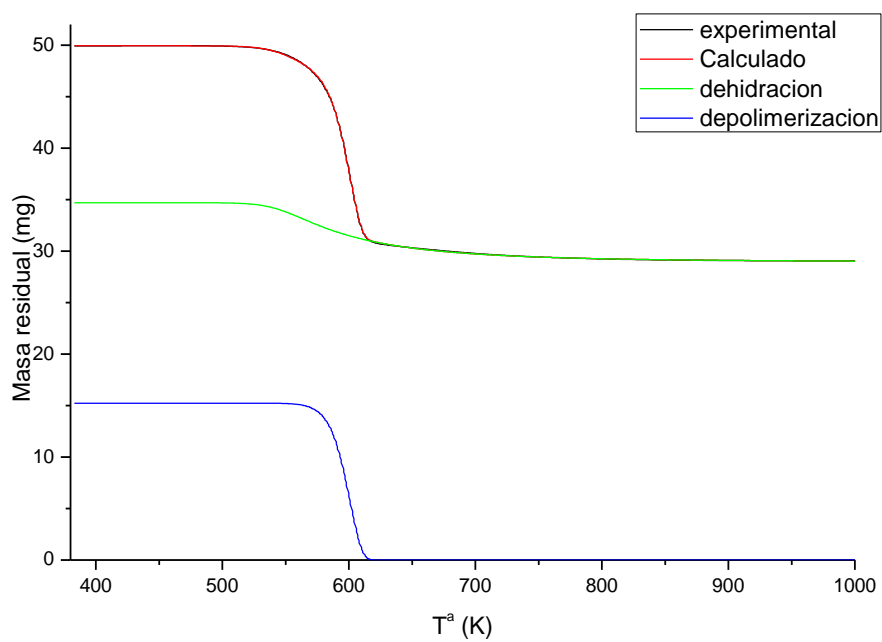


Fig. A.16.- Descomposición de papel de filtro (N₂, 3 °C/min). Modelo 1 Solución 2

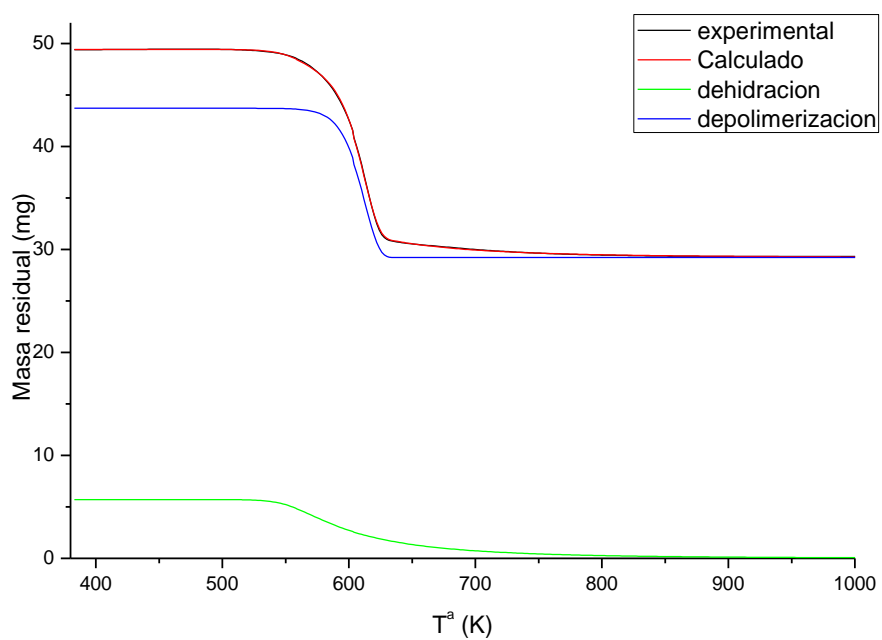


Fig. A.17.- Descomposición de papel de filtro (N₂, 10 °C/min). Modelo 1 Solución 1

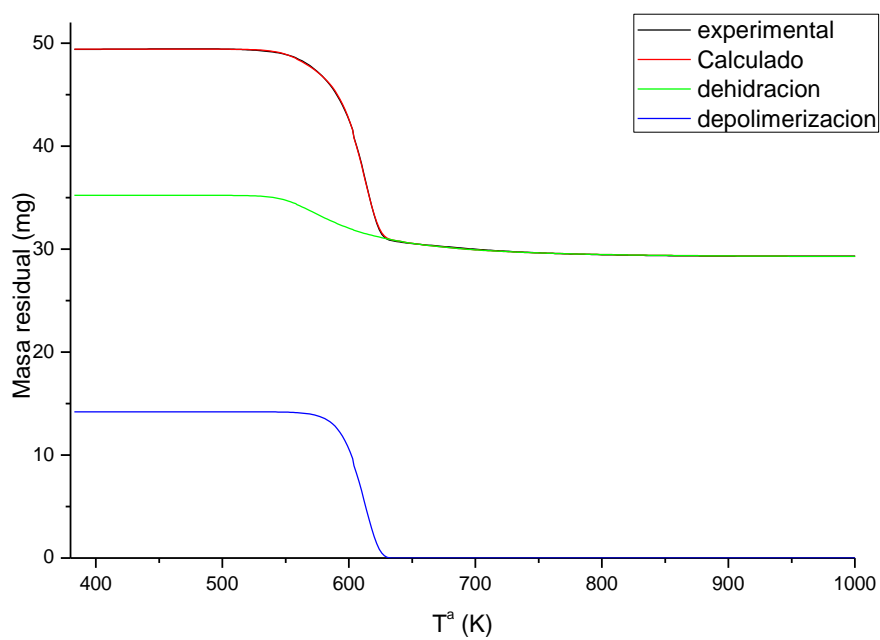


Fig. A.18.- Descomposición de papel de filtro (N₂, 10 °C/min). Modelo 1 Solución 2

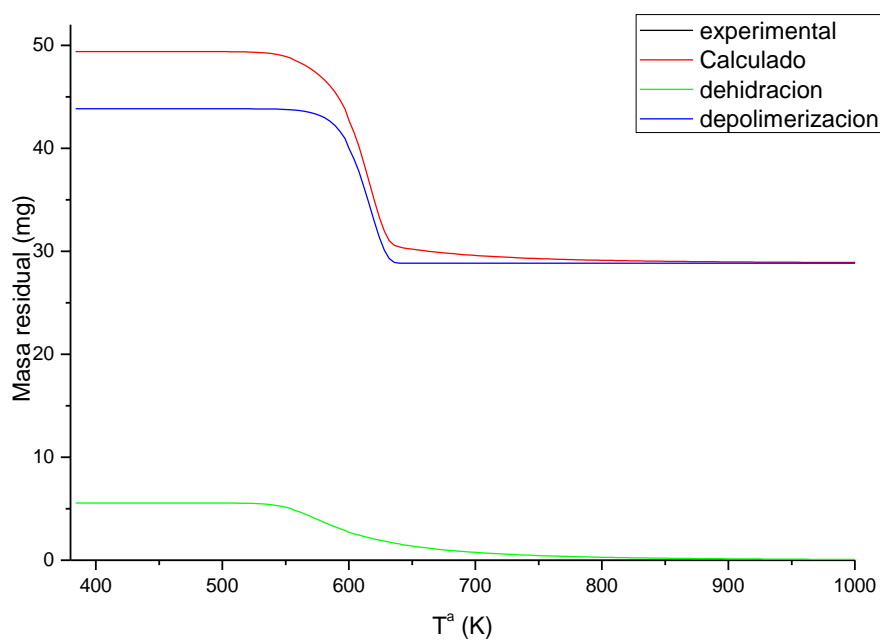


Fig. A.19.- Descomposición de papel de filtro (N₂, 20 °C/min). Modelo 1 Solución 1

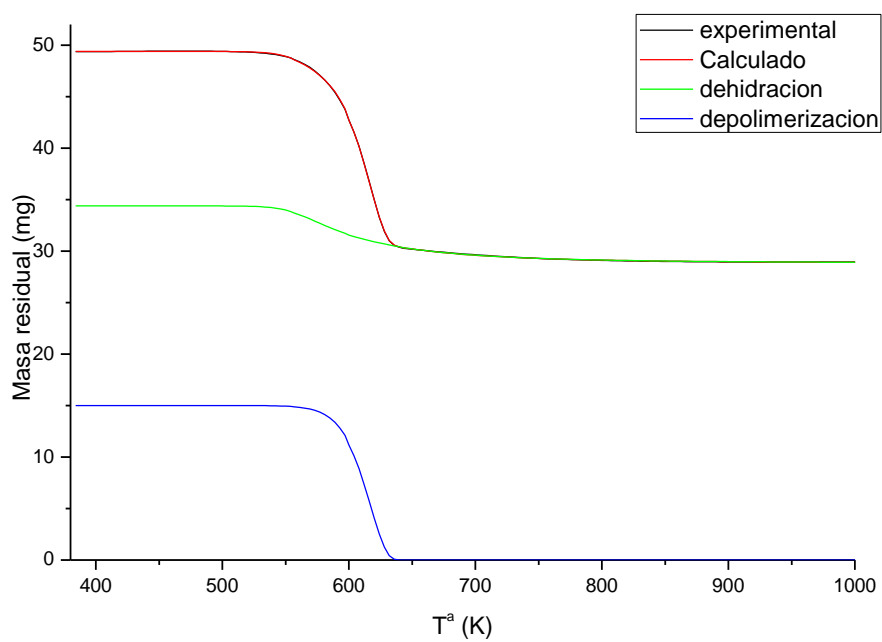


Fig. A.20.- Descomposición de papel de filtro (N_2 , 20 $^{\circ}C/min$). Modelo 1 Solución 2

Anexo A 4: Ajuste para el papel de filtro: Reducción

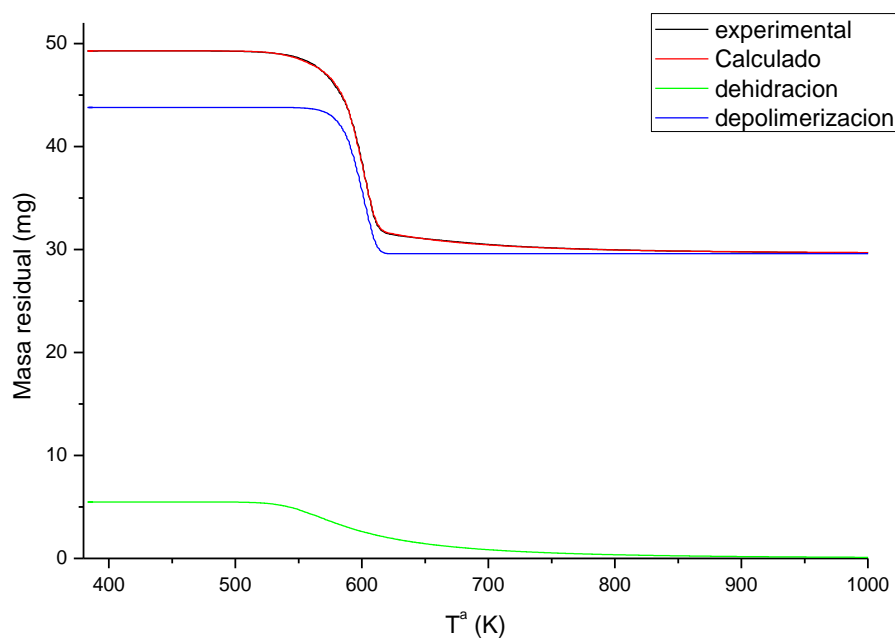


Fig. A.21.- Descomposición papel de filtro (5 % H_2/N_2 , 3 $^{\circ}C/min$). Modelo 1 Solución 1

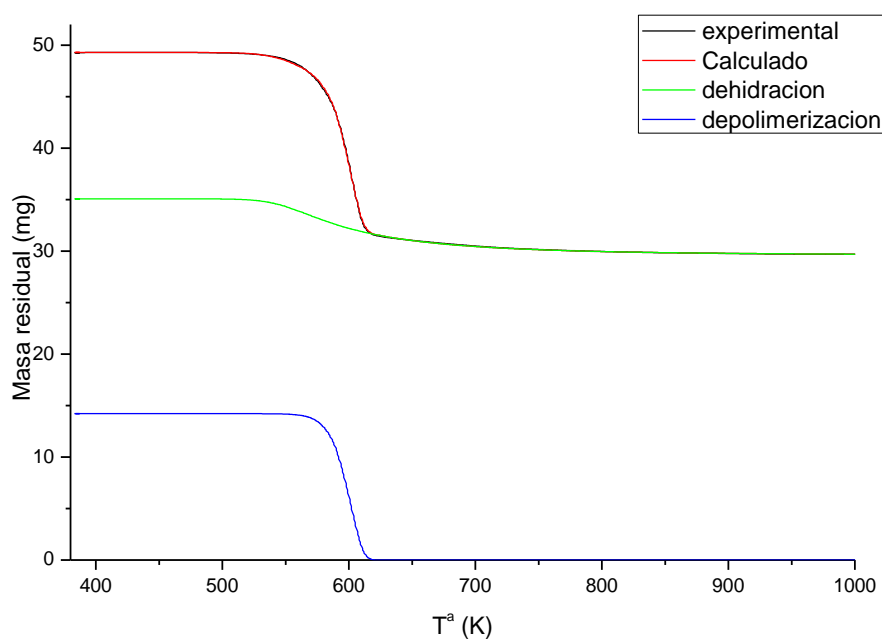


Fig. A.22.- Descomposición papel de filtro (5 %H₂/N₂, 3 °C/min). Modelo 1 Solución 2

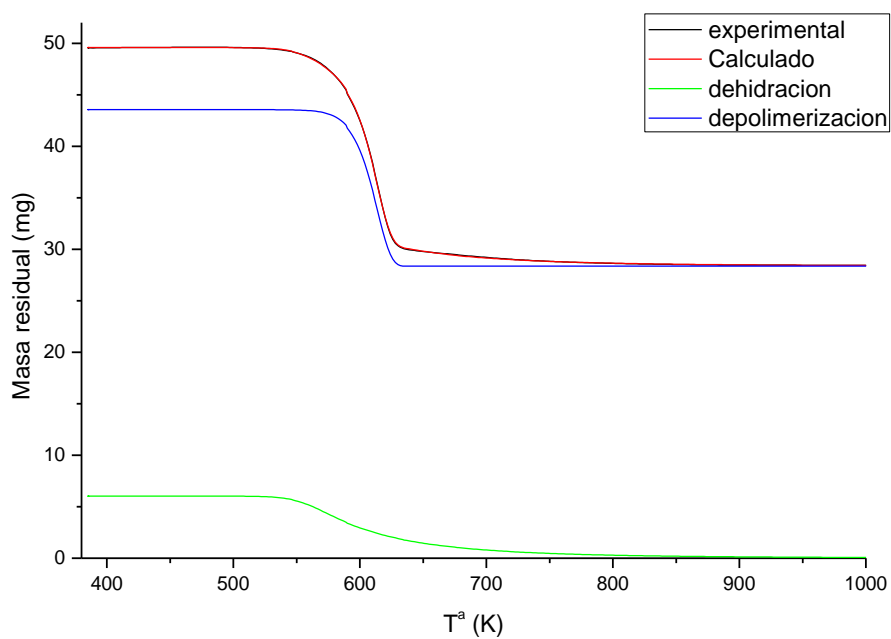


Fig. A.23.- Descomposición papel de filtro (5 %H₂/N₂, 10 °C/min). Modelo 1 Solución 1

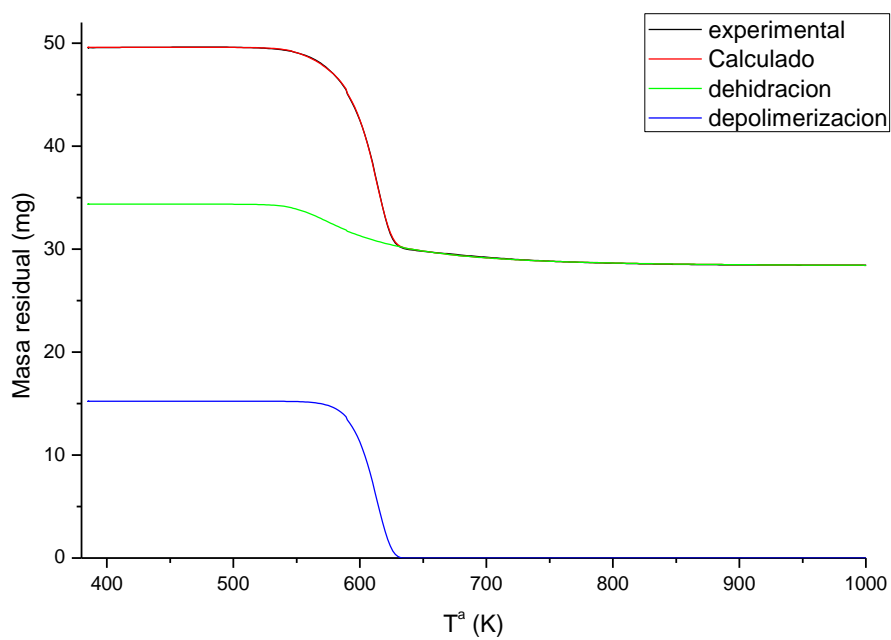


Fig. A.24.- Descomposición papel de filtro (5 %H₂/N₂, 10 °C/min). Modelo 1 Solución 2

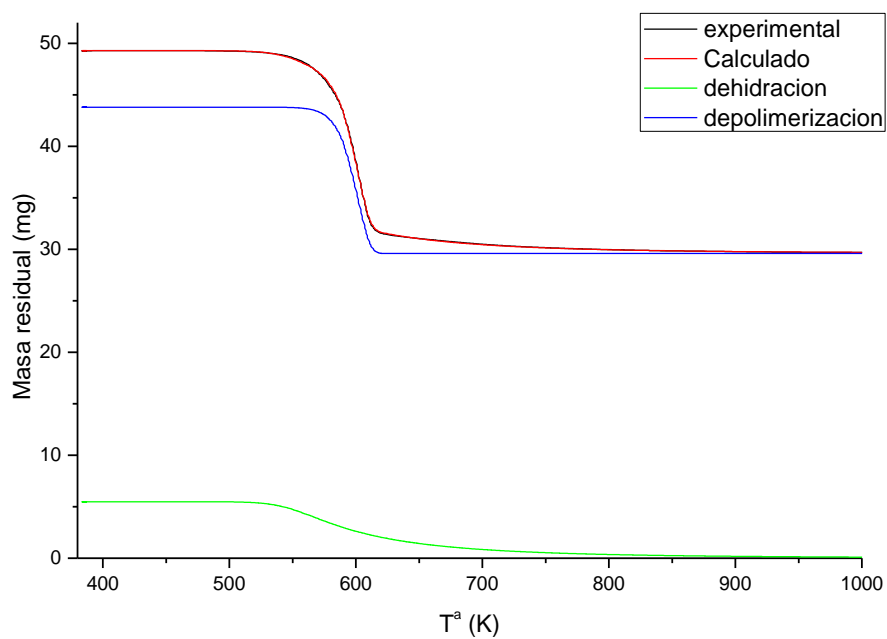


Fig. A.25.- Descomposición papel de filtro (5 %H₂/N₂, 20 °C/min). Modelo 1 Solución 1

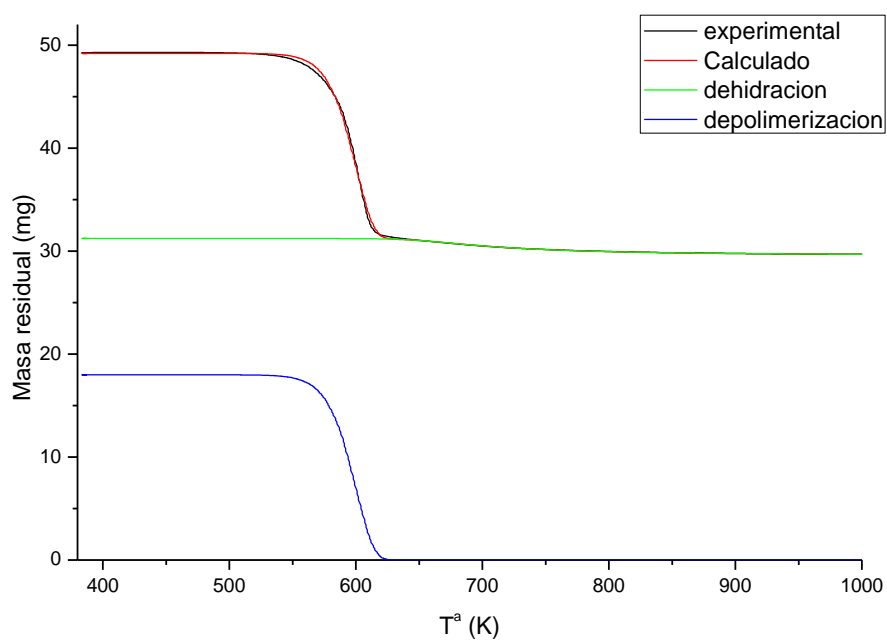


Fig. A.26.- Descomposición papel de filtro (5 %H₂/N₂, 20 °C/min). Modelo 1 Solución 2

Anexo B: Micrografías TEM para catalizadores biomórficos

Anexo B 1: Plantilla biomórfica de níquel según condiciones de síntesis

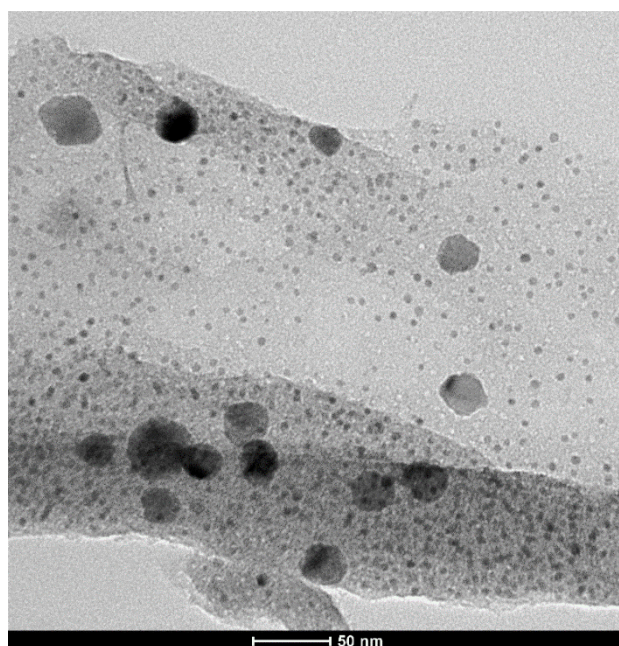


Fig. B.1.- Micrografía TEM de PN-H3

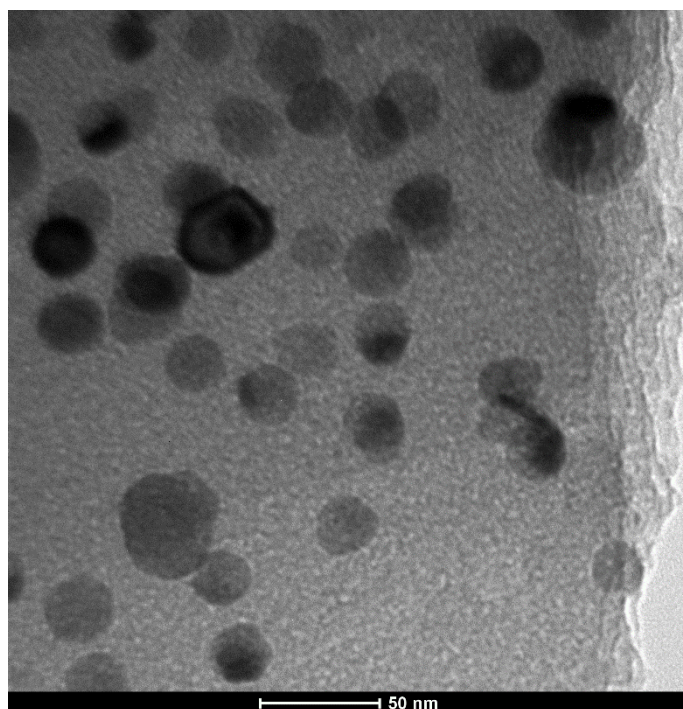


Fig. B.2.- Micrografía TEM de PN-H5

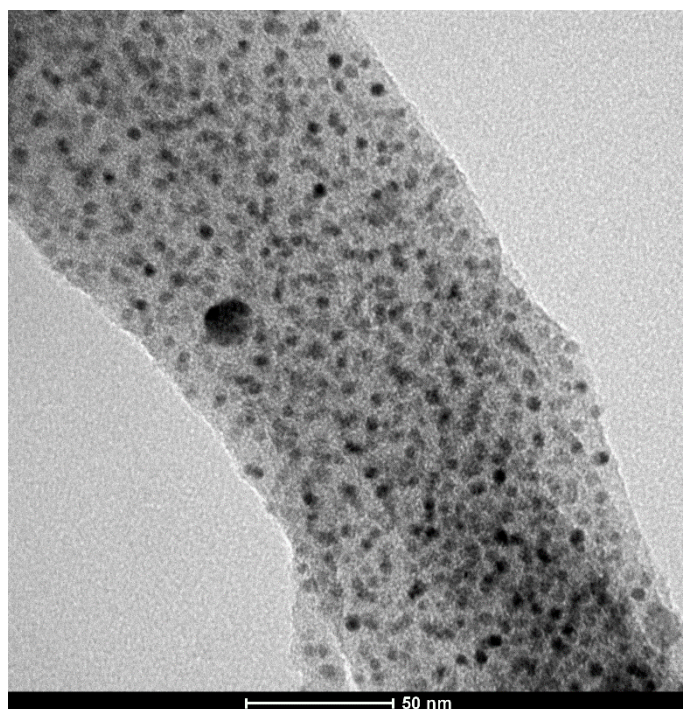


Fig. B.3.- Micrografía TEM de PN-H10

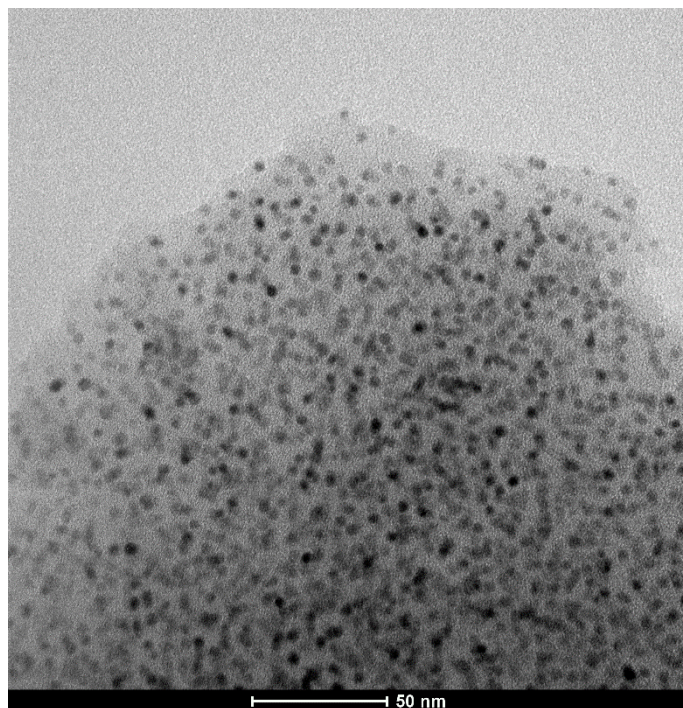


Fig. B.3. - Micrografía TEM de PN-H42

Anexo B 2: Catalizadores biomórficos del test catalítico

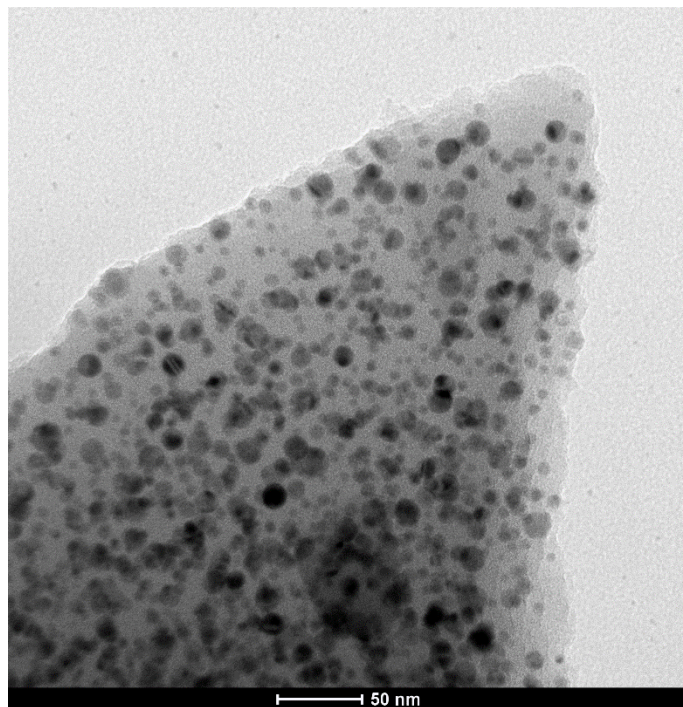


Fig. B.4.- Micrografía TEM de Cu/CB

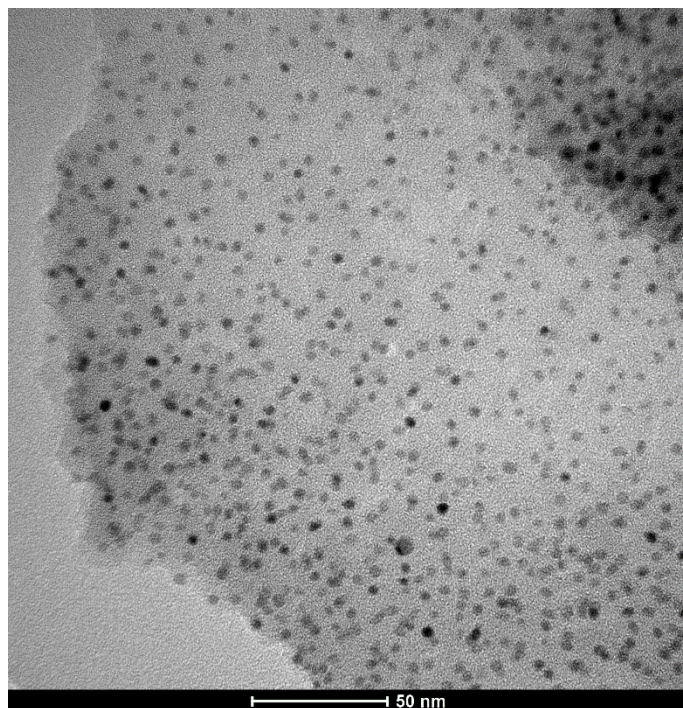


Fig. B.5.- Micrografía TEM de Ni/CB

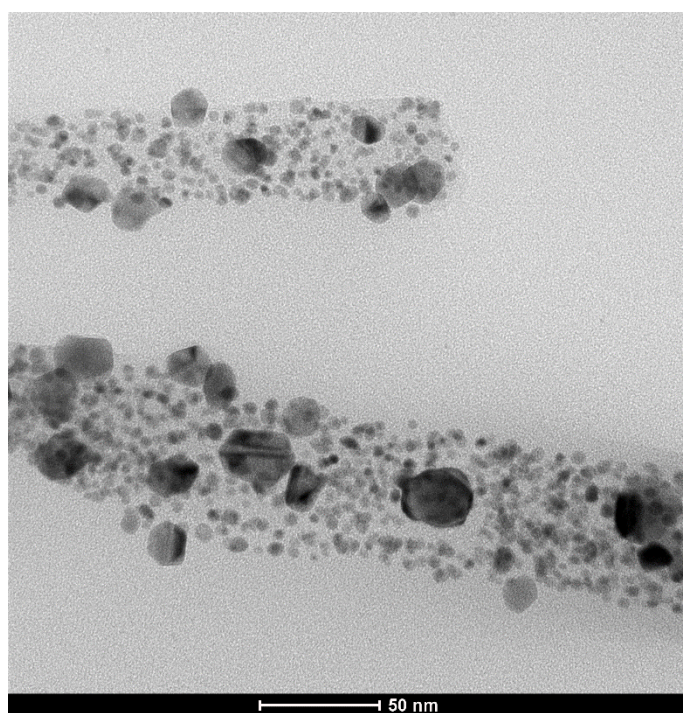


Fig. B.6.- Micrografía TEM de Pd/CB

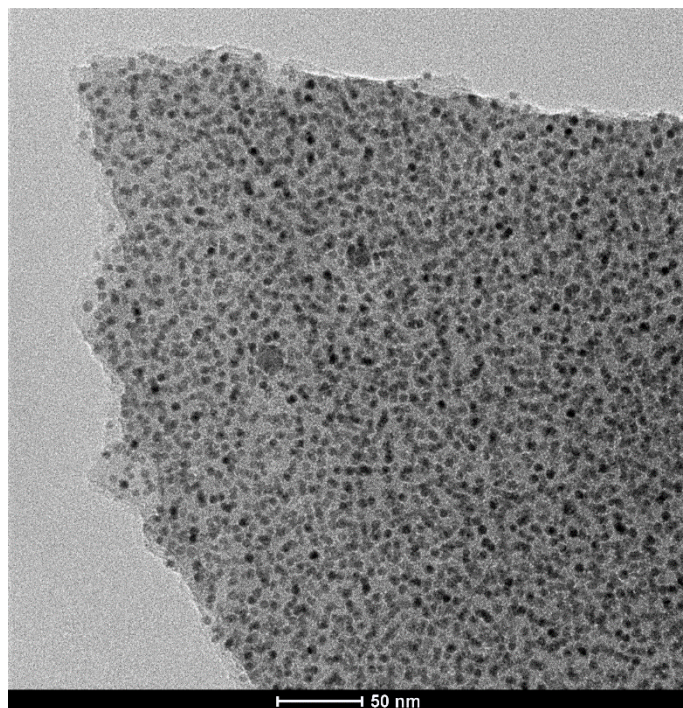


Fig. B.7.- Micrografía TEM de NiCu-12.5/CB

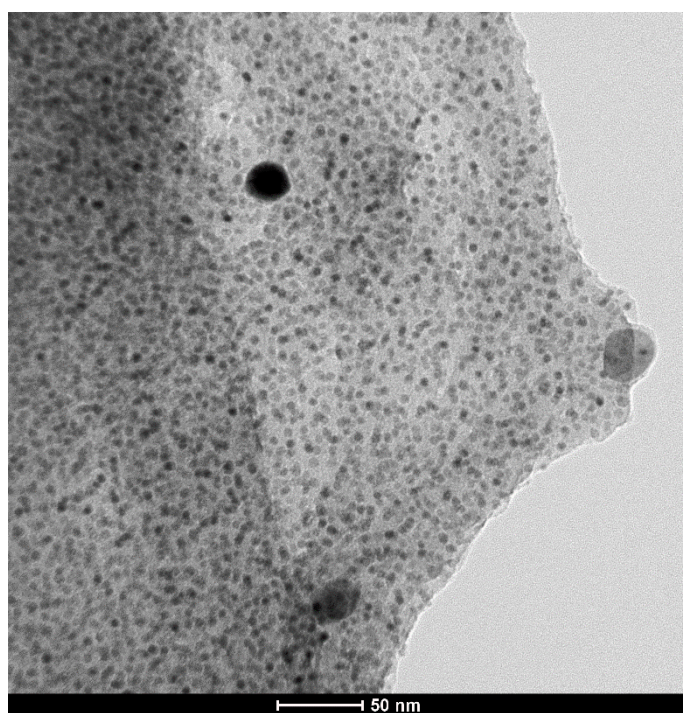


Fig. B.8.- Micrografía TEM de NiCu-2.5/CB

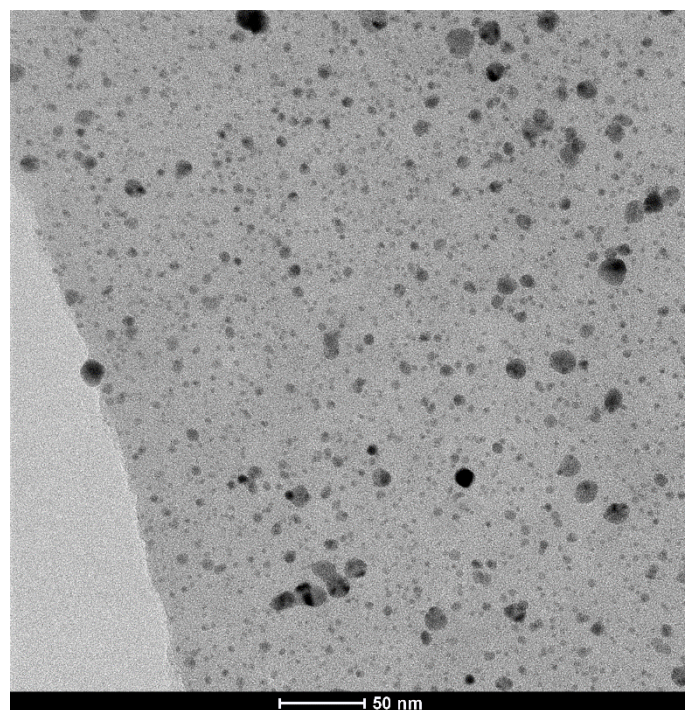


Fig. B.9.- Micrografía TEM de PdCu-10/CB

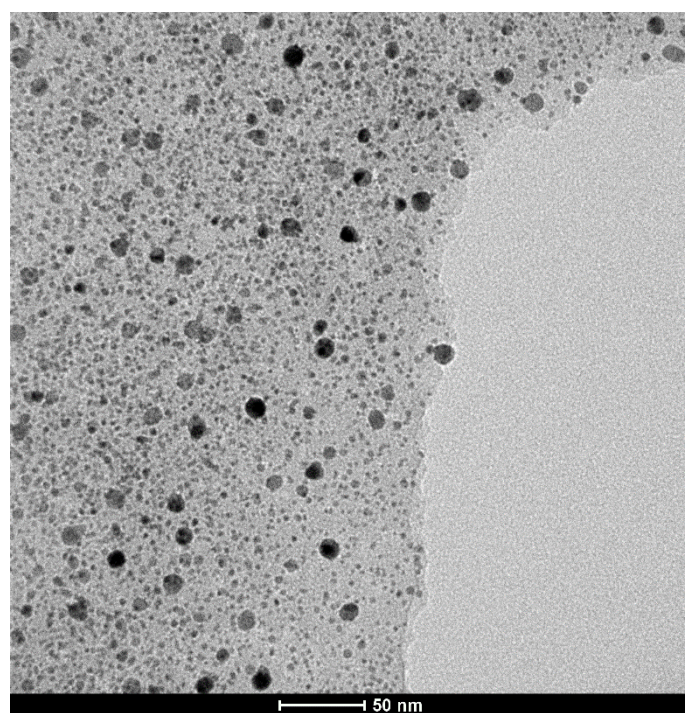


Fig. B.10.- Micrografía TEM de PdCu-2.5/CB

Anexo C: Propiedades de sustancias químicas

Anexo C 1: Aerosil R972

El Aerosil R 972 es una sílice pirogénica (“fumed”) hidrofóbica que se obtiene como resultado del tratamiento de sílice pirogénica hidrofílica con dimetildiclorosilano. Las propiedades se resumen en la siguiente tabla (Tabla C.1):

Propiedades y métodos	Unidades	Valor
Estado físico		sólido
Color		blanco
Área superficial específica (BET)	m ² /g	110 ± 20
Contenido en carbón	%wt.	0.6 – 1.2
Tamaño de partícula primaria medio	nm	16
Densidad compactada (valor aprox.) según DIN EN ISO 787/11, agosto 1983	g/L	aprox. 50
Humedad 2 horas a 105°C	%wt.	≤ 0.5
Pérdida por ignición 2 horas a 1000°C, basado en el material seco (2 horas a 105°C)	%wt.	≤ 2
Ph en dispersión del 4%		3.6 – 4.4
Contenido SiO ₂ basado en el material de ignición	%wt.	≥ 99.8

Tabla C.1.- Propiedades del Aerosil R972

La modificación estructural que le confiere a la sílice la hidrofobicidad se muestra en la Fig. C.1 y las aplicaciones comerciales son diversas, entre las que se encuentran: gomas y sellantes de silicona, pinturas, revestimientos, tintas de impresora y toner, adhesivos y fitosanitarios.

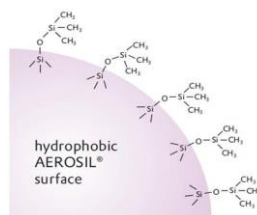


Fig. C.1.- Superficie de Aerosil hidrofóbico

Anexo C 2: Decalina

La decalina o decahidronaftaleno es un hidrocarburo bicíclico de fórmula molecular $C_{10}H_{18}$ y número CAS 91-17-8. Es utilizada como solvente orgánico. Puede encontrarse como dos formas estereoisoméricas.

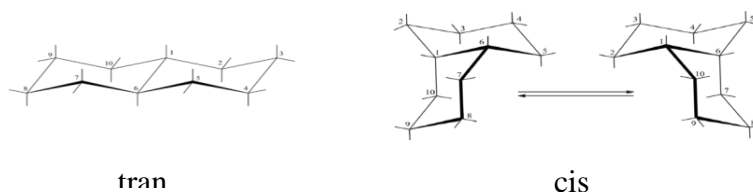


Fig. C.2.- Estructura de la trans-decalina y cis-decalina

En la trans-decalina (Fig. C.2) los anillos se encuentran unidos mediante los carbonos 1 y 6 en posición trans (por enlaces equatoriales). Presenta una estructura rígida y mayor estabilidad que la cis-decalina (un enlace equatorial y uno axial). La estructura cis es más flexible, presentando un equilibrio conformacional, pudiendo interconvertirse en su enantiómero (Fig. C.2). La decalina empleada a lo largo de este trabajo es una mezcla de ambos estereoisómeros, siendo sus propiedades:

Propiedades y métodos	Unidades	Valor
Estado físico		líquido higroscópico
Color		Incoloro
Peso molecular	g/mol	138.25
Punto de ebullición	°C	189-191
Punto de fusión	°C	- 125
Punto de inflamación - <i>copa cerrada</i>	°C	57.2
Densidad relativa (25°C)	g/cc	0.896
Coeficiente de reparto n-octanol/agua log P_{ow}		4.79
Densidad de vapor (<i>aire =1</i>)		4.77
Presión de vapor	hPa	988 (188 °C) 56 (92 °C)
Umbral de olor	ppm	100
Solubilidad en agua		inmiscible

Tabla C.2.- Propiedades de la decalina

Anexo C 3: Celulosa

La celulosa empleada para el estudio termogravimétrico de descomposición térmica se identifica con el número CAS 9004-34-6 (de Sigma Aldrichm, cellulose fibers medium). La estructura se describe en la Fig. 1.9 y sus propiedades son las que siguen:

Propiedades y métodos	Unidades	Valor
Estado físico		polvo (sólido)
Color		blanco
Contenido en humedad	%	≤ 10
Peso molecular	g/mol	100.12
Densidad relativa	g/cc	0.600
Tamaño de partícula		medio (rango de 50 µm)

Tabla C.3.- Propiedades de la celulosa

Anexo C 4: Papel de filtro

El papel de filtro utilizado para los catalizadores biomórficos es el Prat Dumas 210, cuya equivalencia es Whatman 5. Se trata de un papel de filtro analítico cualitativo bajo en cenizas de velocidad de filtración lenta.

Las propiedades son:

Propiedades	Unidades	Valor
Gramaje	g/m ²	100
Porosidad	µm	2-3
Espesor	µm	200
Cenizas	%	0.06
Resistencia a la humedad	kg/cm	0.50

Tabla C.4.- Propiedades de la celulosa

Anexo C 5: Sales precursoras

Los nitratos empleados como sales precursoras en la síntesis de los catalizadores son los mostrados, junto con sus propiedades en la tabla siguiente:

Propiedades	Unidades	Valor			
		Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Pd(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O
CAS		13478-00-7	10031-43-3	10141-05-6	10102-05-3
Pureza	%	98	99.5	98	41.3
Estado físico		polvo	polvo	polvo	Polvo
Color		verde	azul	rojo cobrizo	Marrón
Peso molecular	g/mol	290.81	241.60	291.03	230.72
Punto de fusión	°C	56.7	114	57	83
Densidad relativa (20°C)	g/cc	2.05	2.32	1.87	1.11
Solubilidad en agua (20°C)	g/L	2.380	2.670	1.09	-
Temperatura descomposición	°C	desde 145	desde 170	desde 100	desde 100

Tabla C.5.- Propiedades de VA, VOH y MMF

Anexo C 6: Vainillina, Vanillol, p-Cresol

Una de las reacciones de HDO estudiadas es la de la vainillina, vanilina, vainillina o 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído (VA, número CAS 121-33-5). Los productos procedentes de la reacción son el vanillol (VOH, alcohol vanillinico, CAS 498-00-0) y el para-cresol (MMF, 2-Metoxi-4-metilfenol, CAS 93-51-6). Las características de estos compuestos son las que siguen:

Propiedades y métodos	Unidades	Valor		
		VA	VOH	MMF
Estado físico		polvo	polvo	Líquido
Color		blanco-amarillo	blanco	amarillo claro
Olor		vainilla	dulce, fenol	Fenol
Peso molecular	g/mol	152.15	154.16	138.16
Punto de ebullición	°C	170	313.1	221
Punto de fusión	°C	81-83	110-117	5
Densidad relativa (20°C)	g/cc	1.056	1.226	1.092
Coeficiente de reparto n-octanol/agua ($\log P_{ow}$)		1.23	0.195	1.925
Densidad de vapor ($a_{\text{aire}}=1$)		5.2	-	4.76
Presión de vapor (a 25°C)	hPa	0,0022	0.00015	0.1044
Solubilidad en agua (25°C)	g/L	10	63	4.7

Tabla C.6.- Propiedades de VA, VOH y MMF