



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Mejora catalítica de biocombustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica

Autor

Alberto Veses Roda

Director

Dr. Tomás García Martínez

PONENTE

Dr. Luis Miguel Romeo Giménez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

2013-2014

Mejora catalítica de biocombustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica

RESUMEN

En este proyecto, se ha estudiado la mejora de las prestaciones de un biocombustible líquido procedente de la reacción de pirólisis de biomasa forestal lignocelulósica, como una posible solución al problema ambiental del uso de los combustibles fósiles, y como un método alternativo de producción de nuevos combustibles en fase líquida sustitutivos y/o complementarios a dichos combustibles.

El trabajo ha sido desarrollado a partir de un biocombustible inicial y aplicando el proceso de craqueo catalítico de sus vapores y su posterior condensación. La experimentación se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, a una temperatura fijada en 450°C, alimentando un flujo de líquido de 5 mL/h y haciendo pasar un flujo de N₂ para garantizar la atmósfera inerte.

El estudio se ha completado con la utilización de diferentes catalizadores. Se han utilizado zeolitas ZSM-5 comerciales microporosas, se han sintetizado en el laboratorio zeolitas ZSM-5 jerarquizadas para estudiar el efecto de la creación de mesoporos en el producto final y se han impregnado diferentes cationes en su estructura (Cu, Mg, Ga, Sn y Ni) para estudiar su comportamiento.

Para asegurar el éxito de la creación de mesoporos, se ha utilizado una zeolita con ratio Si/Al=40. Al reducir el número de átomos de Al por átomos de Si se consigue una mayor formación de mesoporos, ya que el Al en la estructura inhibe la extracción del Si al aplicar un tratamiento alcalino. Así, la creación de mesoporos en el sólido se ha conseguido aplicando un tratamiento alcalino (NaOH 0,2M) para disolver parte del Si y extraerlo de la estructura dando lugar a poros de mayor tamaño, seguido de uno ácido (HCl 0,1M) para eliminar el Al extraído de la estructura y recuperar el ratio Si/Al, y finalmente un intercambio con NH₄NO₃ para devolverla a su forma ácida. La incorporación de los diferentes cationes se ha realizado mediante una impregnación húmeda a partir de su nitrato correspondiente para conseguir un 1% de carga.

Con el objetivo de valorar qué prestaciones de los catalizadores llevan a una mejora de las propiedades de los biocombustibles, se ha realizado una caracterización de las propiedades de los productos obtenidos. Las propiedades a determinar y evaluar para el producto líquido final han sido el pH, el número de acidez total, el contenido de agua, el poder calorífico, la densidad, la viscosidad, su composición elemental y su poder calorífico y, se ha realizado un análisis semi-cuantitativo de los compuestos principales que lo componen mediante cromatografía de gases/masas.

Los resultados obtenidos, muestran que la creación de mesoporos en el sólido lleva a una mejora en la calidad del líquido, principalmente en términos de menor viscosidad, menor contenido de oxígeno y un mayor poder calorífico, y una mayor producción de compuestos aromáticos e hidrocarburos. La incorporación de Ga, Ni o Sn en la estructura mejora dichas propiedades, llegando a alcanzar mayores reducciones de oxígeno y obteniendo una mayor fracción de compuestos aromáticos e hidrocarburos.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Biomasa forestal lignocelulósica	2
1.2 Zeolitas	4
1.2.1 Zeolita ZSM-5.....	6
1.3 Antecedentes y estado de la tecnología	7
2. OBJETIVOS	9
3. EXPERIMENTAL.....	10
3.1 Materiales.....	10
3.1.1 Biomasa y biocombustible de partida.....	10
3.1.2 Catalizadores	11
3.1.3 Instalación experimental de lecho fijo	12
3.2 Productos obtenidos.....	13
3.3 Caracterización de los productos y materiales	14
3.3.1 Caracterización de los catalizadores.....	14
3.3.2 Caracterización del líquido.....	15
3.3.3 Caracterización del gas	15
4. RESULTADOS	16
4.1. Caracterización de los catalizadores.....	16
4.1.1 Difracción de rayos X (XRD).....	16
4.1.2 Isoterma de adsorción-desorción de N ₂	17
4.1.3 Desorción a temperatura programada (TDP).....	20
4.2 Rendimientos de los productos	22
4.3 Propiedades de la fase orgánica del líquido.....	25
4.4 Análisis por cromatografía gases/masas (GC/MS)	27
5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	30
6. CONCLUSIONES	33
7. TRABAJO FUTURO.....	34
BIBLIOGRAFÍA.....	35

ANEXOS	40
Anexo 1. Procedimiento secuencial de síntesis de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas	40
Anexo 2. Instrumentación, métodos y condiciones seguidas para la caracterización de los sólidos catalíticos.....	42
Anexo 3. Instrumentación y proceso de caracterización de las muestras líquidas....	45
Anexo 4. Clasificación de las Isotermas de adsorción	53

1.INTRODUCCIÓN

El aumento global de la demanda de energía y el impacto ambiental producido por el uso de combustibles fósiles, ha llevado a la comunidad científica a estudiar la implementación de fuentes de energía renovables en el sistema energético global. En la Unión Europea, se ha establecido una estrategia a largo plazo en el ámbito de las energías renovables hasta 2020, donde se fija el objetivo vinculante del 20 % de fuentes de energía renovables en el consumo de energía, así como un objetivo vinculante del 10 % de biocombustibles en el consumo de combustibles en el transporte. Además, el sector transporte, es uno de los campos con mayor consumo energético, llegando a ocupar una cuarta parte de todo el sector energético. Por estas razones, la investigación con procesos relacionados con materias primas de carácter renovable está en aumento.

El uso de la energía procedente de la biomasa es una de las alternativas estudiadas para cumplir con estos objetivos. Debido a su carácter renovable y su gran disponibilidad, se está estudiando su aprovechamiento para la obtención de combustibles líquidos y productos químicos, con el objetivo de reemplazar o disminuir la demanda de productos derivados del petróleo. A todo esto, hay que sumarle la posibilidad de producir unas emisiones de CO₂ neutras si se realiza la gestión adecuada de la materia prima durante todas las etapas del proceso. Entre todos los procesos para valorizar la biomasa, destacan los biológicos y los químicos. Los procesos biológicos están referidos a procesos de fermentación y la digestión anaerobia y, la combustión, la gasificación y la pirólisis son los tres principales procesos químicos que se aplican.

Si se centra el objetivo en la obtención de un biocombustible líquido, el proceso se basa en la tecnología de pirólisis. La pirólisis consiste en la degradación térmica del material a temperaturas moderadas (400-600°C) en una atmósfera inerte obteniéndose tres productos principales. Por una parte, el líquido mencionado, también llamado biocombustible. Por otra parte el residuo sólido, también denominado char, y finalmente el gas no condensable. El biocombustible líquido obtenido es el que mayor salida comercial posee, y el proceso se centra en maximizar esta producción. Sin embargo, para que el proceso sea viable económicamente, el uso posterior de los restantes productos se hace también necesario. Aunque estos biocombustibles han

sido probados en diferentes procesos con motores alternativos [1], presentan varios problemas que dificultan su aplicación directa como combustible. Los más importantes son su baja estabilidad debido a la gran cantidad de compuestos oxigenados presentes, su carácter ácido y su alto contenido en agua unido a su bajo poder calorífico, que es aproximadamente la mitad que el de los combustibles convencionales [2]. Además, debido a la presencia de compuestos oxigenados y su elevado contenido en agua, no son miscibles con los demás combustibles comerciales convencionales. Por tanto, es necesario mejorarlos.

Hasta la fecha, se han desarrollado diversas técnicas para mejorar este biocombustible, con el objetivo principal de reducir su contenido de oxígeno [3]. La hidrodeoxigenación, es hasta ahora el proceso más efectivo para eliminar el oxígeno, pero los requerimientos de trabajar con hidrógeno a presiones altas (30-140 bar) y su alto coste, hacen que este proceso no sea viable a una escala industrial [3]. Por otra parte, la pirólisis catalítica y el craqueo catalítico están tomando gran interés debido a unas condiciones de operación menos demandantes en términos tanto económicos como de seguridad, permitiendo trabajar a presión atmosférica [4]. El objetivo del craqueo catalítico es desoxigenar los vapores producidos por la pirólisis pasándolos a través de un lecho catalítico (zeolitas, alumino-silicatos o tamices moleculares) que opera en un rango de temperaturas entre 350-650°C [5][6].

El presente trabajo está enfocado en evaluar la mejora de la fase orgánica de un biocombustible inicial en un reactor de lecho fijo a partir del craqueo catalítico de sus vapores utilizando zeolitas. En concreto, zeolitas microporosas, zeolitas con porosidad jerarquizada (o mesoporosas) y zeolitas jerarquizadas cargadas con diferentes óxidos metálicos. Para evaluar la calidad del líquido obtenido como combustible, se determinan distintas propiedades como el pH, el número de acidez total, el contenido de agua, el poder calorífico superior, el análisis elemental, la densidad, la viscosidad y se realiza un análisis semi-cuantitativo a través de cromatografía de gases/masas.

1.1 Biomasa forestal lignocelulósica

La biomasa se puede definir como el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma.

Existen varios tipos de biomasa, en forma de residuos industriales, forestales y agrícolas.

Se entiende por residuos forestales, en sentido estricto, los restos del árbol (ramas, raberón, hojas y fustes defectuosos) que quedan sobre la superficie del monte después del aprovechamiento maderable, claras y clareos, o como consecuencia de la construcción de caminos.

La acumulación de estos residuos produce efectos indeseables sobre el desarrollo del bosque:

- Perjudican y dificultan la regeneración y reforestación artificial.
- Impiden el crecimiento del arbolado y rebaja su calidad.
- Encarecen todas las operaciones silvícolas.
- Aumentan el peligro de plagas y de incendios.
- Disminuyen la capacidad del aprovechamiento ganadero.
- Reducen el hábitat de la fauna silvestre.

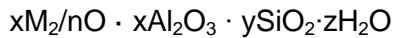
Para la realización de este trabajo, se parte de un biocombustible líquido extraído a partir del proceso de pirólisis de biomasa forestal lignocelulósica. La biomasa se compone principalmente de tres componentes que son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Por tanto, se entiende por biomasa lignocelulósica aquella en la que predominan las celulosas y la lignina.

- *Celulosa*: el constituyente principal de este tipo de biomasa, conforma el marco estructural de las células. Es un polímero de glucosa en el que se repite la unidad $C_6H_{12}O_6$.
- *Hemicelulosa*: cadenas más cortas muy ramificadas de azúcares (cinco tipos diferentes).
- *Lignina*: polímero de elevado peso molecular y estructura no bien definida que cementa las fibras de la celulosa y de la hemicelulosa, dándoles consistencia y estructura a los tejidos vegetales.

1.2 Zeolitas

Se define como zeolita “cualquier miembro de la familia de los minerales formado por aluminosilicatos hidratados que contienen metales alcalinos o alcalinos terreos, caracterizados por su capacidad de intercambio iónico y su posibilidad de deshidratación reversible”. Existen numerosos tipos de zeolitas en la naturaleza aunque sólo 6 son abundantes (analcima, chabazita, cliptolita, erionita, mordenita, phillipsita y ferrierita). Las zeolitas naturales se forman a partir de la precipitación de fluidos incluidos en los poros o por alteración de vidrios volcánicos [7].

Las zeolitas son sólidos metalosilicatos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas. Su fórmula empírica general se puede escribir como:



Donde M representa al ión intercambiable que compensa la diferencia de carga al sustituir Si por Al, y n es su estado de oxidación o valencia.

La red de estos aluminosilicatos está constituida por tetraedros con O²⁻ en los vértices y generalmente Si⁴⁺ y Al³⁺ en las posiciones centrales. Los átomos que ocupan las posiciones centrales son llamados átomos T.

Propiedades generales:

Las propiedades más relevantes de las zeolitas son su estructura microporosa y uniforme, su alta superficie específica, su selectividad y acidez intrínsecas, su capacidad de adsorción, su capacidad de intercambio iónico y su alta estabilidad hidrotérmica [7].

Las propiedades de las zeolitas son controlables según el método de síntesis, la temperatura, el tiempo y la composición de la mezcla. Variando su composición química se puede conseguir una mayor estabilidad térmica, mayor fuerza ácida (implica mayor actividad catalítica), modificar su carácter hidrófobo, su capacidad de intercambio iónico y su capacidad de adsorción de moléculas [8].

Una de las propiedades más importantes de las zeolitas es su gran capacidad de intercambio iónico. En la forma más habitual de las zeolitas, debido a la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de la estructura cristalina por átomos de aluminio ,

se crea un desequilibrio en la carga de la zeolita. Para compensar la carga neta negativa formada por esta sustitución son necesarios cationes exteriores; éstos son intercambiables, de ahí deriva su gran capacidad de intercambio iónico. La relación $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ de cada zeolita determina la carga de su red, cuantas más sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} se produzcan, mayor será el exceso de carga negativa y más alta será la capacidad de intercambio iónico.

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna muy elevada comparada con la superficie externa. Esta estructura es la responsable de muchas de sus propiedades, como sus buenas propiedades adsorbentes. Al tener los poros muy pequeños, la superficie interna es muy elevada y las superficies que los forman están muy próximas, con lo que aumenta el potencial de adsorción. La estructura microporosa bien definida y ordenada posibilita las reacciones o transformaciones de una forma selectiva [9].

Aunque las dimensiones moleculares de los microporos, son responsables de muchas de las propiedades de las zeolitas, también imponen de manera frecuente limitaciones. La microporosidad afecta al transporte, ya que la difusión de los reactivos o de los productos desde o hacia los sitios activos es difícil y también, ocasiona problemas de selectividad para la reacciones en las que se utilizan [9]. Por tanto, es necesario mejorar la accesibilidad y el transporte molecular en las zeolitas para aumentar el potencial catalítico. Se puede prever que el acortamiento de la trayectoria hasta los microporos dará lugar a una mejora en el transporte y de este modo las zeolitas serían catalizadores más eficientes [8]. En este sentido aparecen las zeolitas jerarquizadas. Un material jerárquico se caracteriza por tener distintos niveles de porosidad. El objetivo principal de las zeolitas jerárquicas es asociar en un mismo material las propiedades de los microporos y la mejora del acceso y el transporte aportados por los mesoporos.

En los últimos años, se ha extendido la aplicación de las zeolitas HZSM-5 jerarquizadas, usándose frecuentemente en distintos procesos [10][11], mejorando su rendimiento en comparación con su estructura microporosa inicial. Esto es debido, a la integración en el mismo material de las propiedades catalíticas y de adsorción de los microporos (ya existentes) y las facilidades del transporte aportadas por la presencia de una red de mesoporos secundaria interconectada. Hoy en día se conocen e investigan distintos métodos para sintetizar zeolitas jerarquizadas y de esta manera poder ampliar el alcance de las zeolitas a reacciones que implican moléculas de mayor tamaño, antes restringidas por la microporosidad de su estructura natural.

Aplicaciones:

Propiedades como su alta estabilidad térmica, su alta superficie específica, su estructura microporosa y uniforme junto con su selectividad y acidez intrínsecas, hacen de las zeolitas materiales únicos con numerosas aplicaciones como catalizadores, adsorbentes y tamices moleculares en la industria [8][9].

Las zeolitas están teniendo un creciente interés por sus numerosas aplicaciones como catalizadores en reacciones de isomerización, alquilación, aromatización, craqueo o pirólisis [12]. Se les da una gran importancia sobre todo en las reacciones de craqueo de hidrocarburos ya que su uso es muy importante en la conversión del petróleo hacia combustibles. Han demostrado tener sobre todo buena actividad en las reacciones de catálisis ácida, lo que ha abierto grandes oportunidades en la producción industrial [13]. En general se atribuye la actividad a los sitios ácidos de Brönsted que posee la zeolita, y por esta razón se están realizando hoy en día muchos esfuerzos para sintetizar nuevos tipos de materiales zeolíticos utilizando distintos métodos de síntesis [14].

La aplicación de las zeolitas en este trabajo está enfocada en el craqueo de los vapores de biocombustibles de segunda generación en los sitios activos de las zeolitas para convertirlos en nuevos biocombustibles de mayor valor añadido. De esta manera se espera una fase mayoritariamente acuosa y, otra orgánica de mayor valor que la inicial.

1.2.1 Zeolita ZSM-5

En el trabajo abordado, se emplea la zeolita ZSM-5. La zeolita ZSM-5 pertenece al grupo pentasílico de zeolitas y es uno de los catalizadores sólido-ácidos más versátiles conocido. Su estructura es tridimensional de la forma:



El tamaño de poro de la silicalita, ZSM-5 (MFI) es de 5,5 Å.

Se trata de una estructura tridimensional formada por canales rectos y sinusoidales unidos en las intersecciones, donde cada anillo de los que forman los canales está compuesto por 10 tetraedros. La red estructural de la zeolita ZSM-5 se muestra en la Figura 1.

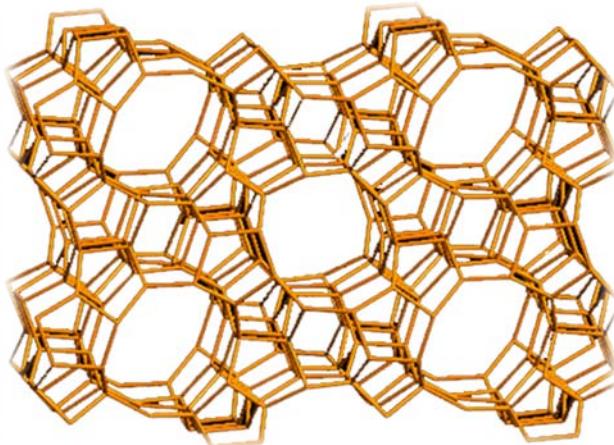
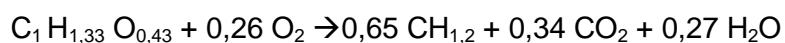


Figura 1. Red estructural de zeolita tipo ZSM-5 [15].

La zeolita H-ZSM-5 tiene un rendimiento catalítico único en términos de selectividad de olefinas y de vida útil [16]. Esto es debido principalmente a las siguientes características [17][18]: (i) la fuerza del ácido de los sitios catalíticos, (ii) microporos con un dimensiones adecuadas para la inhibición de la formación de moléculas grandes (mayores que C₂₀), (iii) una muy alta porosidad y conectividad entre los poros, que favorecen la difusión de los reactivos, productos y subproductos, y (iv) la ausencia de "jaulas" en las intersecciones de los poros.

1.3 Antecedentes y estado de la tecnología

El proceso de mejora de biocombustibles se ha estado desarrollando durante los últimos años por medio de diferentes técnicas [19][20]. Con el paso del tiempo, el craqueo catalítico y la pirólisis catalítica están tomando interés debido a las posibilidades que ofrece, y a las condiciones más suaves de trabajo en comparación a otras tecnologías [3]. Con este objetivo, se han utilizado diferentes materiales para el proceso de craqueo catalítico, siendo los más destacados las zeolitas. El craqueo mediante zeolitas consiste en eliminar el oxígeno transformándolo en CO₂ y H₂O, siguiendo la siguiente reacción general [3]:



Generalmente, los biocombustibles procedentes de la biomasa presentan mayores rendimientos a líquido cuando se utiliza ZSM-5 [3]. La principal fuente de

desactivación catalítica de las zeolitas HZSM-5 durante el craqueo de poliolefinas es la formación de depósitos carbonosos, normalmente conocido como coque, que bloquea la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios ácidos [21][22]. Se pueden diferenciar dos tipos diferentes de coque [23]. Por una parte, el que se deposita en la superficie de los cristales de la zeolita, que contiene largas cadenas alifáticas. Por otra parte, un coque principalmente aromático, estructurado y condensado, depositado tanto en el interior como en el exterior de la zeolita.

Desde el año 2000, hay varios grupos de investigación trabajando en este proceso. Algunas de los más destacados junto con los diferentes catalizadores utilizados, se pueden encontrar en la Tabla 1.

Tabla 1. Organizaciones más destacadas en el proceso de craqueo catalítico para la mejora de combustibles [3]

Organización	País	Catalizador
Anadolu University	Turquía	ZSM-5, H-Y
Aston University	Reino Unido	ZSM-5
Georgia Institute of Technology	EEUU	Zeolitas H-Y
CPERI	Grecia	MCM-41
East China University	China	H-ZSM-5
U. Leeds	Reino Unido	ZSM-5
U. Massachussets	EEUU	ZSM-5
Virginia Tech	EEUU	H-ZSM-5
U. País Vasco	España	H-ZSM-5, Ni-HZSM-5
U. Pisa	Italia	H-ZSM-5

Hasta el momento, el proceso se encuentra en investigación y en la mayoría de los casos a una escala de laboratorio, aunque se está llegando a escalas piloto con sistemas de mejora por craqueo catalítico integrados con capacidad de 25 kg/h de biomasa [24]. Existen estudios anteriores basados en el uso de zeolitas microporosas y el uso de diferentes cationes impregnados, y, aunque existe algún estudio con sólidos jerarquizados [25][26] y en éstos se ha observado una mejora en la producción de biocombustibles, no se han encontrado estudios que evalúen la influencia que tiene la disposición de distintos tipos de cationes impregnados en dichos sólidos.

2. OBJETIVOS

Con este trabajo, se pretende obtener biocombustibles líquidos de alto valor añadido a partir de una biomasa lignocelulósica (residuos forestales). La técnica utilizada, consiste en el craqueo catalítico de los vapores de un biocombustible obtenido mediante pirólisis de biomasa, con el fin de disminuir su acidez, su contenido en agua y los compuestos oxigenados y, aumentar su poder calorífico. Para ello, se evaluará el uso de diferentes sólidos catalíticos. Primero, se utilizará una zeolita en forma ácida microporosa. Segundo, se utilizará una zeolita con porosidad jerarquizada sintetizada en el laboratorio. Y por último, se utilizarán zeolitas jerarquizadas impregnadas con diferentes cationes. Así, el trabajo tiene dos objetivos principales:

- Estudiar y analizar cómo afecta la creación de mesoporos en el proceso y en la calidad final del producto.
- Estudiar y analizar cómo afecta a la calidad del líquido, la presencia de diferentes óxidos metálicos impregnados en el sólido catalítico.

Para su evaluación, se realizará una caracterización de las propiedades de los productos obtenidos y del sólido utilizado, con el objetivo de valorar qué prestaciones de los catalizadores llevan a una mejora de las propiedades de los biocombustibles. Las propiedades a determinar y evaluar para el producto líquido final serán el pH, el número de acidez total (TAN), el contenido de agua, el poder calorífico, la densidad, la viscosidad, su composición elemental y su poder calorífico y, se realizará un análisis semi-cuantitativo de los compuestos principales que lo componen mediante cromatografía de gases/masas.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

En el siguiente apartado se describen los materiales utilizados en el trabajo. Las características y el proceso de síntesis de los catalizadores y, las características de la biomasa y el biocombustible de partida utilizado.

3.1.1 Biomasa y biocombustible de partida

El líquido de pirólisis de partida usado en los experimentos se obtuvo a partir de un reactor tipo auger de 100 kWth de capacidad nominal para biomasa. El experimento se llevó a cabo a 450 °C usando N₂ como gas inerte de arrastre. La alimentación se fijó en 2 kg/h de biomasa a presión atmosférica. La operación y el desarrollo del proceso global se puede encontrar en la literatura [27][28]. El líquido obtenido en el proceso se separó en dos fases diferentes mediante el proceso de centrifugado (1500 rpm durante una hora), resultando una fase superior o acuosa y una fase inferior u orgánica. La fase orgánica es la más interesante para ser mejorada para su uso potencial como combustible debido a sus propiedades. Principalmente, el menor contenido en agua y oxígeno, y su mayor poder calorífico respecto de la fase acuosa. A partir de este punto, la fase orgánica se denomina líquido de partida o inicial. Las propiedades del mismo se encuentran resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades del líquido inicial obtenido mediante pirólisis de biomasa forestal.

Contenido de agua (% en peso)	11
TAN (mg KOH/g)	34
pH	4,4
Viscosidad (cP)	86
Densidad (g/mL)	1,3
PCS (MJ/kg)	25
Análisis elemental (% en peso)	C H N S O
	60 7,4 0,3 0,04 32

3.1.2 Catalizadores

Las zeolita de partida utilizada ha sido suministrada por Zeolyst International. Se encuentra en su forma amónica ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$). El ratio Si/Al también es fundamental cuando se realiza un tratamiento alcalino ya que la presencia del Aluminio en la estructura inhibe la extracción del Silicio. De esta manera, si se reduce el número de átomos de aluminio por átomos de Silicio se consigue una mayor formación de mesoporos. Para estar seguros del éxito en la creación de mesoporosidad, el ratio Si/Al utilizado es 40 (CBV 8014). Los sólidos que se han evaluado se pueden diferenciar en tres grupos. Por una parte, se utiliza la zeolita ZSM-5 comercial en forma ácida. En segundo lugar, se trata ese mismo sólido para conseguir una zeolita con porosidad jerarquizada, de manera que se combinen microporos y mesoporos, y por último, la zeolita jerarquizada resultante se impregna con diferentes cationes metálicos. Los cationes metálicos utilizados para dicho fin son Mg, Cu, Ga, Sn y Ni. El proceso seguido para la obtención de los diferentes sólidos se describe a continuación.

Para el primer paso, se convierte la zeolita ZSM-5 de su forma amónica a su forma acida mediante calcinación a 450 °C durante 6 horas con aire estático (rampa de temperatura = 5 °C/min).

Para el segundo caso, y conseguir una porosidad jerarquizada, se realiza un tratamiento secuencial. Primero, se realiza un tratamiento alcalino (NaOH 0,2 M). Con este tratamiento se consigue disolver parte del silicio y extraerlo de la estructura dando lugar a poros de mayor tamaño, los mesoporos. Seguidamente, se realiza un tratamiento ácido (HCl 0,1 M). De esta manera se elimina el aluminio extraído de la estructura durante el tratamiento alcalino y así se recupera el ratio Si/Al disminuido tras la disolución del silicio. Finalmente, se realiza un intercambio iónico con NH_4NO_3 y se calcina a 450 °C durante 6 horas (rampa de temperatura = 5 °C/min) para devolverla a su forma ácida. Para la última parte, la introducción de los cationes metálicos se consigue mediante impregnación húmeda con disoluciones acuosas agitadas de los correspondientes nitratos (99% Sigma Aldrich) para conseguir un 1 % en peso de carga. Después de secar la muestra en una estufa a 105 °C durante 13 horas, se calcina en una mufla a 550 °C (1 °C/min durante 4 horas para eliminar los nitratos. El proceso global de la síntesis de los catalizadores se encuentra más detallado en el Anexo 1.

Las muestras se cifran como H-ZSM-5 para la zeolita en forma ácida, J-H-ZSM-5 para la zeolita jerarquizada en forma ácida y J-Metal-ZSM-5 para cada muestra cargada con el metal correspondiente.

3.1.3 Instalación experimental de lecho fijo

Un esquema de la instalación experimental utilizada para el proceso de mejora catalítica del líquido de pirólisis se muestra en la Figura 2. La instalación se compone de dos entradas principales, una para el gas de arrastre (7 mL/min N₂) y otra para el líquido de partida (5 mL/h). Ambas se unen antes de la entrada al reactor. El catalizador (0,5 g) se sitúa en un tubo reactor de acero inoxidable sostenido por dos lechos de lana de cuarzo (0,5 g cada una) y 4 g de abalorios de cuarzo localizados en la parte superior del lecho para mejorar la transferencia de masa. La fracción volátil resultante atraviesa un depósito sumergido en un baño de agua y hielo y los gases no condensables son almacenados para su posterior análisis.

La duración de cada experimento se divide en dos etapas: Los primeros 120 min se alimenta el líquido y el gas, y en los 30 min siguientes se interrumpe la alimentación del líquido y se introduce N₂ solamente.

Para estudiar el efecto del catalizador se realizó un experimento no catalítico en las mismas condiciones experimentales.

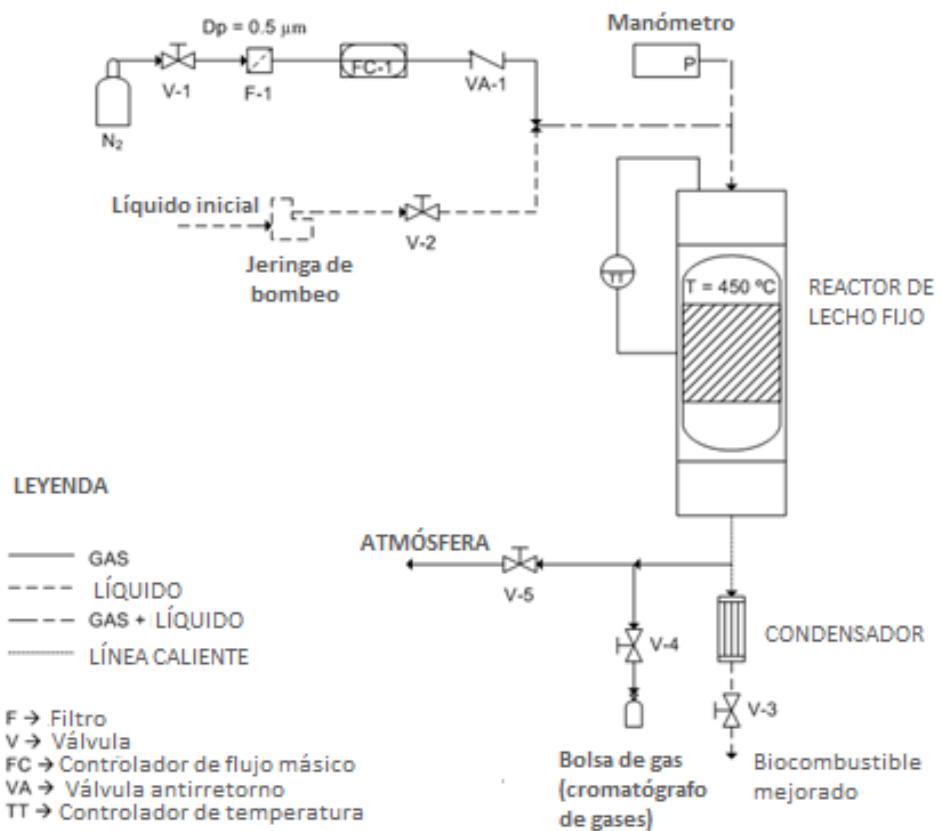


Figura 2. Esquema de la instalación mejora mediante craqueo catalítico de biocombustibles equipada con un reactor de lecho fijo.

3.2 Productos obtenidos

Para comprobar el balance de materia del proceso se agrupan todas las fracciones obtenidas, dividiéndose en tres principalmente: líquido mejorado, fracción gaseosa y fracción líquida.

Líquido mejorado: Esta fracción líquida se compone de dos fases inmiscibles entre ellas. La fase superior o acuosa y la fase inferior u orgánica. Son separadas mediante centrifugación a 1500 r.p.m durante una hora.

Fracción gaseosa: Se compone de los gases no condensables, en base libre de nitrógeno.

Fracción sólida: Esta fracción se compone del sólido carbonoso o char, la fracción más pesada o tar y coque.

- El char es la fracción sólida depositada en la parte superior del reactor.
- El Tar es la fracción soluble en acetona determinada por gravimetría después del lavado del interior del reactor y posterior evaporación del solvente.
- El coque se calcula por diferencia de peso antes y después de calentar el catalizador en aire en un horno a 800°C durante 2h.

Finalmente, es remarcable destacar que los experimentos con H-ZSM-5 fueron realizados tres veces, encontrándose rendimientos similares de líquido, sólido y gas, con un error experimental menor que el 5%.

3.3 Caracterización de los productos y materiales

En este apartado se realiza una descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de los sólidos utilizados como catalizadores y los productos obtenidos tras la realización de los experimentos.

3.3.1 Caracterización de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron diferentes técnicas en las que se incluye: Difracción de rayos X (XRD) para caracterizar la estructura de los sólidos, fisisorción con N₂ para determinar la superficie específica de las partículas que forman el sólido y desorción con temperatura programada de amoniaco (TPD-NH₃) para conocer la acidez de las muestras. La metodología y una descripción más detallada de la instrumentación y el proceso seguido se encuentran resumidos en el Anexo 2.

3.3.2 Caracterización del líquido

La caracterización del líquido mejorado se lleva a cabo mediante la determinación de sus propiedades para su evaluación como combustible potencial. Para ello, se determina la composición elemental, el poder calorífico superior, el contenido de agua, el pH, el número de acidez total (TAN), la densidad, la viscosidad y se realiza un análisis semi-cuantitativo de su composición mediante cromatografía de gases/masas (GC/MS). La instrumentación utilizada y el proceso de caracterización de acuerdo a la normativa, se encuentra detallado en el Anexo 3.

3.3.3 Caracterización del gas

Los gases no condensables se determinan mediante cromatografía de gases usando un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 series II. El cromatógrafo se compone de dos columnas diferentes y está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para la medición de H₂, O₂, N₂ y el CO a 60°C, se utiliza una columna de tamiz molecular de 5 Å. Para analizar el CO₂ y los hidrocarburos ligeros a 90 °C se utiliza con una columna HayeSep Q. El volumen inyectado es de 100µL.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterización de los catalizadores

A continuación se exponen los resultados obtenidos tras la caracterización de los sólidos utilizados como catalizadores mediante difracción de rayos X, fisisorción de N₂ y desorción a temperatura programada de amoniaco.

4.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

La pureza de las fases y la cristalinidad se verifica mediante el análisis XRD. Los picos reflejados se corresponden con la estructura MFI (ZSM-5) [29] para cada uno de los casos (ver Figura 3). A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que, tanto el procedimiento seguido para la generación de mesoporos como el proceso posterior de intercambio mediante impregnación del metal correspondiente, no llevan a una destrucción de la estructura cristalina. El difractograma correspondiente a las zeolitas cargadas con los diferentes metales no muestra picos relevantes relacionados con la presencia de los mismos. La ausencia de estos picos no descarta la presencia de los diferentes óxidos metálicos en la superficie sólida ya que estas especies pueden todavía estar presentes como pequeñas partículas amorfas y/o bien dispersas en la superficie externa de la zeolita. Además, es posible que debido a la baja carga del metal en las muestras, no se observen diferencias debido una posible superposición con los picos de difracción de la matriz H-ZSM-5.

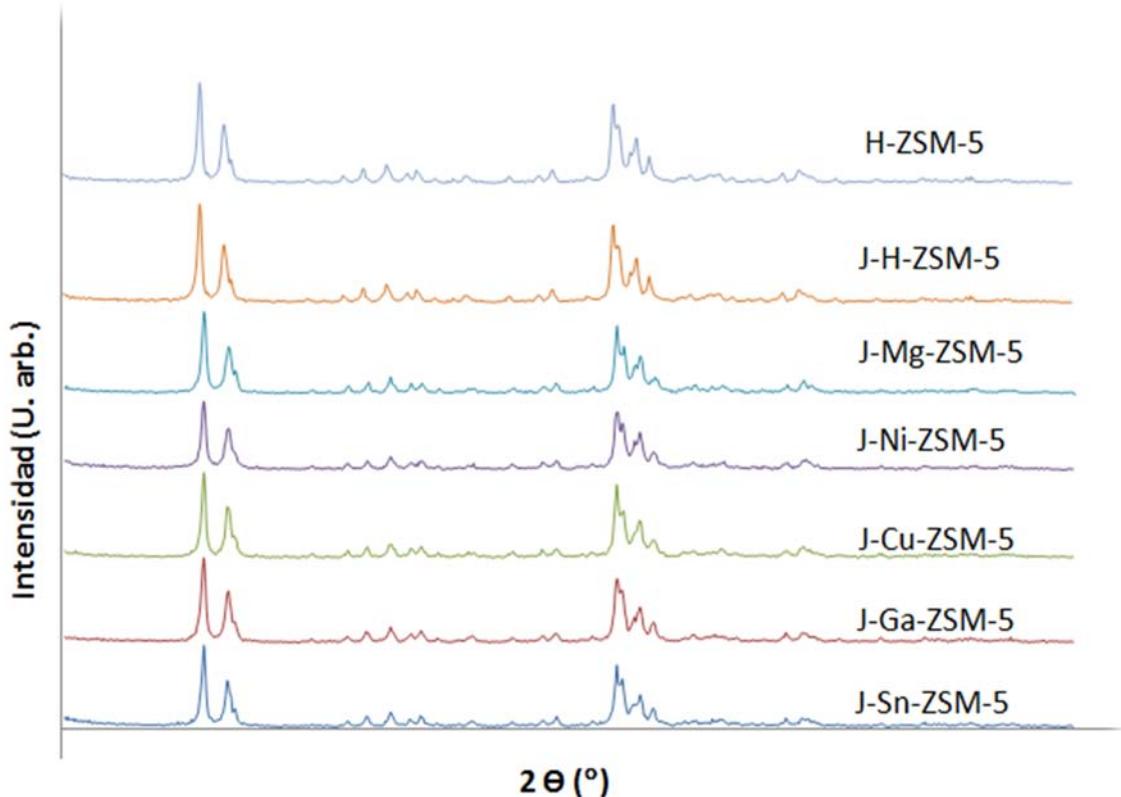


Figura 3. Difracción de rayos X de los catalizadores utilizados en el proceso de craqueo catalítico para la mejora de biocombustibles.

4.1.2 Isoterma de adsorción-desorción de N₂

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se puede obtener información sobre la porosidad de la zeolita. Las isothermas de adsorción-desorción se muestran representadas en la Figura 4. A modo de comparación, se representan en un mismo grafico la zeolita microporosa H-ZSM-5 y la jerarquizada J-H-ZSM-5. Los resultados indican, que en el caso del material microporoso, la isoterma corresponde con la isoterma tipo I, característica de este tipo de materiales. Para todos los sólidos jerarquizados, las isothermas se asemejan a las de tipo IV, características de los materiales mesoporosos. En estas últimas, el aumento del volumen de N₂ adsorbido a presiones relativas altas ($P/P_0 > 0,5$) indica la creación de los mesoporos. En el Anexo 4 se encuentran detalladas los tipos de isothermas, sus características y su clasificación según el tipo de material.

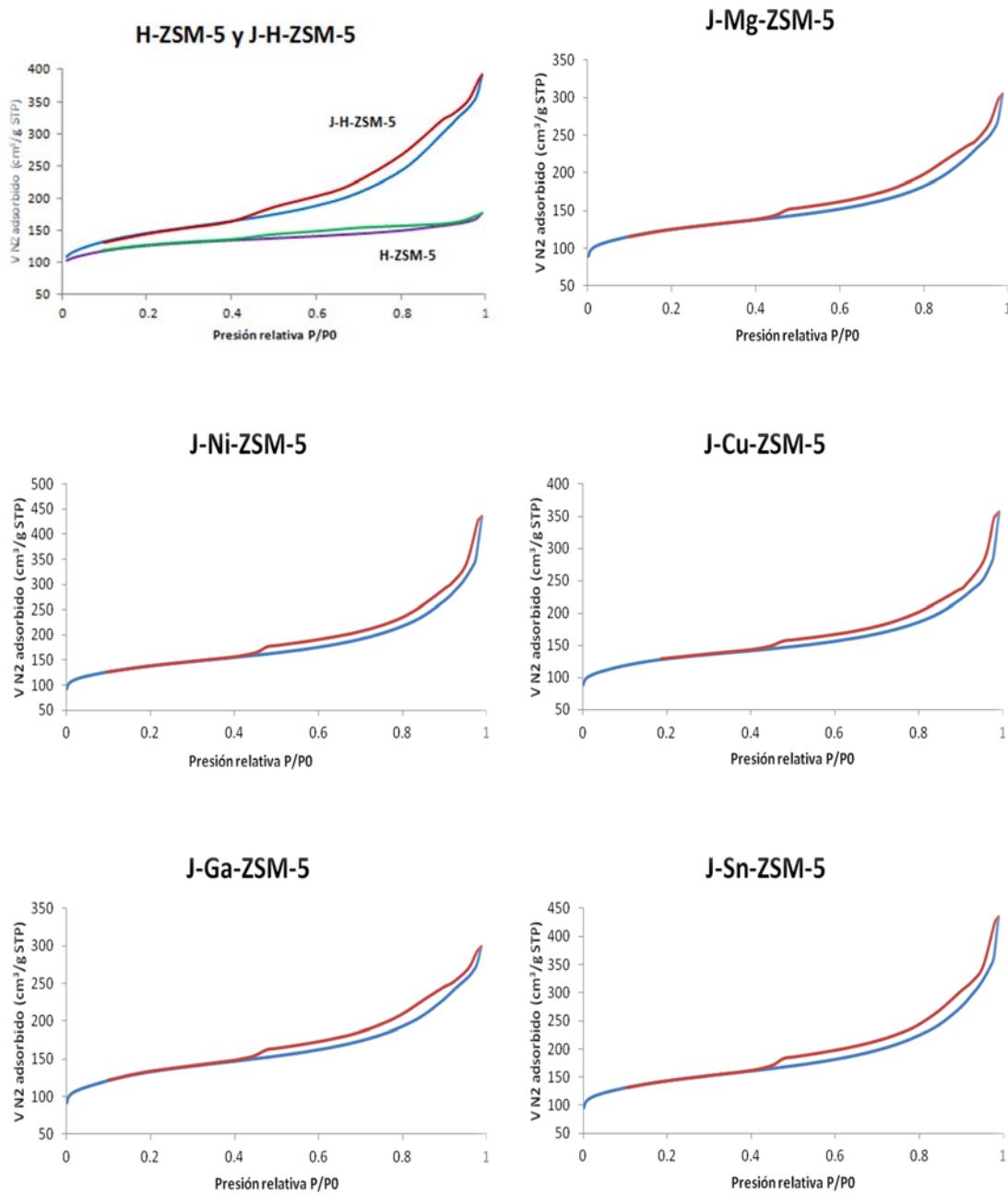


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para cada uno de los sólidos catalíticos.

Las áreas superficiales específicas se determinan mediante la ecuación BET [30]. Dicha superficie presenta un valor de 434 m²/g para el sólido microporoso H-ZSM-5. Para los sólidos con porosidad jerarquizada, los valores de la superficie BET abarcan un rango de valores desde 456 para J-Mg-ZSM-5 hasta 528 m²/g para J-H-ZSM-5. Los valores individuales para cada sólido se encuentran en la Tabla 3. Como es de esperar, la superficie BET aumenta para las muestras jerarquizadas. Este aumento de la superficie específica, puede ser atribuido a la disolución de la estructura y a la

formación de mesoporos. Para completar este estudio se determina el área de la superficie mesoporosa (S_{Meso}) y el volumen de microporos (V_{Micro}) y mesoporos (V_{Meso}). El volumen de microporos y el área de la superficie mesoporosa se determina aplicando el metodo t-plot [31], y el volumen de mesoporos se estima a partir de : $V_{Meso} = V_{P/P_0=0.99} - V_{Micro}$. Ambos valores para cada uno de los sólidos se reflejan en la Tabla 3. Los resultados confirman la estimación anterior, ya que durante el proceso de síntesis a las condiciones de trabajo, se crean los mesoporos mientras se mantiene la estructura cristalina y disminuye el volumen de microporos. Este comportamiento es similar al encontrado por otros autores tras el tratamiento alcalino aplicado [32][33]. Los mayores valores de V_{Meso} se alcanzan para los sólidos jerarquizados J-H-ZSM-5, J-Ni-ZSM-5 y J-Sn-ZSM-5 ($0,51-0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$), mientras que para el caso de J-Ga-ZSM-5 se obtiene el menor valor ($0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$). La misma tendencia se aprecia para los valores de S_{Meso} , alcanzando el mayor valor para el sólido J-H-ZSM-5 ($284 \text{ m}^2/\text{g}$). Estas diferencias pueden ser debidas al tamaño del catión, a la diferente distribución de los óxidos metálicos en el sólido o a que los cationes están ocupando las posiciones de intercambio de la zeolita. Si bien con las técnicas disponibles no es posible determinar la distribución exacta de los cationes, el hecho de que se encuentren como óxidos metálicos en las posiciones de intercambio o en la superficie del material, podría afectar a la catálisis. Un análisis en profundidad de la disposición de estos cationes se realizará próximamente mediante el uso de distintas técnicas de caracterización como espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de moléculas sonda pre-adsorbidas, resonancia magnética nuclear (RMN) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Tabla 3. Valores de superficie BET (m^2/g) , Volumen de microporos (V_{Micro}) y volumen de mesoporos (V_{Meso}), para los sólidos catalíticos.

	H-ZSM-5	J-H-ZSM-5	J-Mg-ZSM-5	J-Ni-ZSM-5	J-Cu-ZSM-5	J-Ga-ZSM-5	J-Sn-ZSM-5
S_{BET} (m^2/g)	469	528	456	500	471	482	518
S_{Meso} (m^2/g)	28	284	132	186	134	140	189
V_{Micro} (cm^3/g)	0,18	0,10	0,14	0,14	0,14	0,15	0,13
V_{Meso} (cm^3/g)	0,10	0,51	0,33	0,54	0,41	0,31	0,53

4.1.3 Desorción a temperatura programada (TDP)

La técnica TPD (desorción a temperatura programada) de NH_3 se utiliza para caracterizar la fuerza de los sitios ácidos accesibles en los catalizadores (Figura 5). Con este ensayo, se determinan los ácidos totales correspondientes a los ácidos de Brönsted, los ácidos de Lewis y otros sitios ácidos suficientemente fuertes como para adsorber el NH_3 . A partir de la representación se pueden diferenciar tres zonas. En todos los casos, aparece un pico principal a unos 370-380°C aproximadamente y otro de menor tamaño a unos 180 °C. El tercer pico, aparece a una mayor temperatura (500°C aproximadamente). El primer pico, se asocia con el amoniaco adsorbido en centros ácidos débiles producidos por grupos hidroxilo del catalizador y alcanza su mayor valor para el sólido J-Ga-ZSM-5. El segundo pico, se relaciona con los centros ácidos fuertes de Brönsted y Lewis del catalizador. A medida que se desplaza hacia la izquierda, es decir, a menor temperatura, se reduce la fortaleza de los centros ácidos. En este sentido, al trabajar con Mg y Cu, la fuerza de los centros ácidos se ve reducida. El tercer pico, se debe a los grupos ácidos creados por el intercambio de los cationes y resulta más evidente al trabajar con Ni y Cu. Estos sitios ácidos pueden ser importantes en procesos catalíticos actuando como ácidos de Lewis aceptando pares de electrones [34].

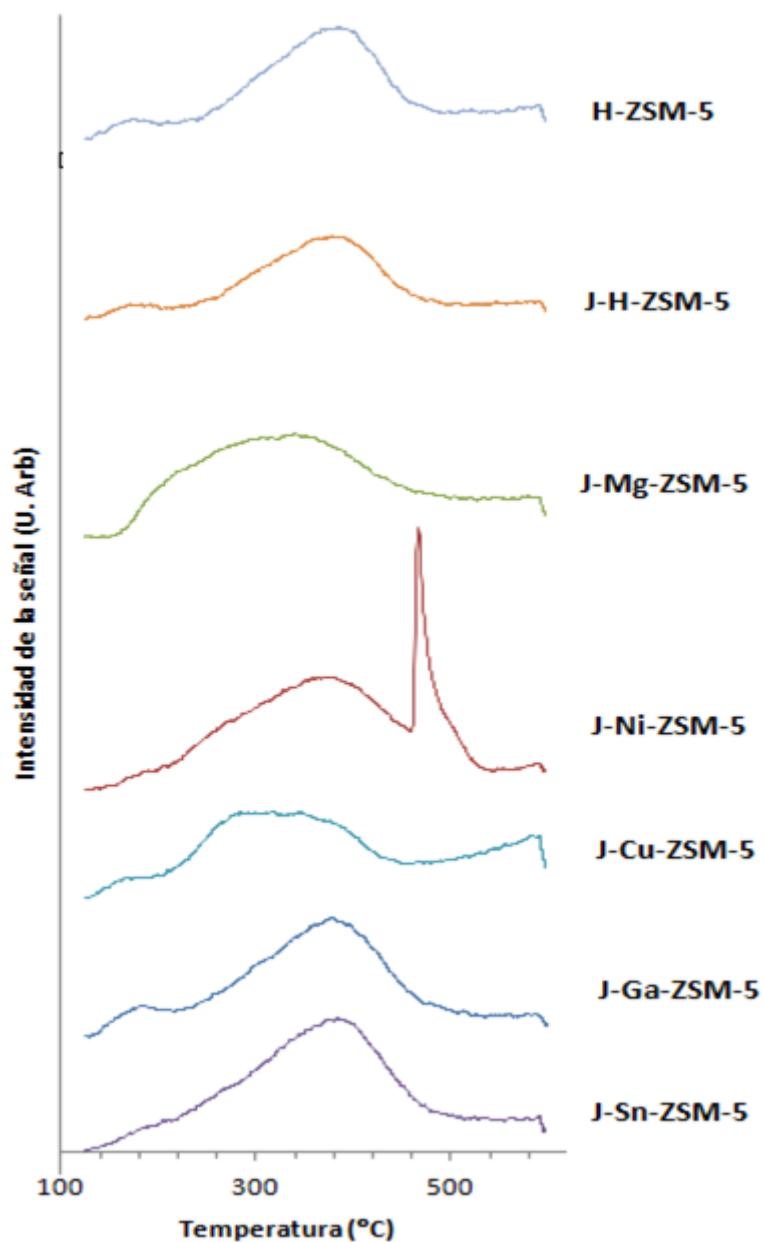


Figura 5. Resultados obtenidos a partir del análisis por TPD de los sólidos catalíticos.
Representación gráfica de la intensidad de la señal frente a la temperatura.

Tras el proceso de creación de mesoporos en los sólidos, se pretende mejorar la accesibilidad a los sitios ácidos, y por tanto, debe existir una mayor cantidad de sitios disponibles para llevar a cabo la reacción catalítica. La Tabla 4, muestra la cantidad de NH_3 (mmol NH_3/g muestra) desorbida para cada una de las muestras calculada a partir de las áreas de los picos observados en la Figura 5. El aumento de la cantidad de NH_3 desorbida es evidente para los sólidos jerarquizados, excepto para

el sólido J-Cu-ZSM-5. El hecho de no aumentar respecto del sólido microporoso, podría estar relacionado con el menor aumento del volumen de mesoporos encontrado, y por tanto con la distribución de los óxidos metálicos o su posicionamiento en las zonas de intercambio. Este hecho, se respalda con los valores determinados del área de las superficies mesoporosas mostrados en la Tabla 4.

Si atendemos a la cantidad total de mmoles de NH₃ desorbidos por gramo de muestra, se puede concluir que Ni-ZSM-5 es el sólido con más sitios ácidos accesibles seguido por J-Sn-ZSM-5 y J-Ga-ZSM-5 (ver Tabla 4).

Tabla 4. Cálculo de los mmoles de NH₃ adsorbidos por gramo de muestra mediante el cálculo de las áreas a partir de la normalización de los resultados obtenidos en el análisis mediante el análisis TPD.

	H-ZSM-5	J-H-ZSM-5	J-Mg-ZSM-5	J-Ni-ZSM-5	J-Cu-ZSM-5	J-Ga-ZSM-5	J-Sn-ZSM-5
Zona 1 (mmol NH ₃ /g) ^a	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00
Zona 2 (mmol NH ₃ /g) ^b	0,29	0,34	0,38	0,43	0,24	0,35	0,38
Zona 3 (mmol NH ₃ /g) ^c	0,02	0,03	0,02	0,04	0,08	0,01	0,02
mmol NH ₃ /g ^d totales	0,33	0,39	0,38	0,47	0,33	0,39	0,40

^a mmol de NH₃ desorbidos para el primer pico a 180-190 °C.

^b mmol de NH₃ desorbidos para el segundo pico 370-380 °C.

^c mmol de NH₃ desorbidos para el tercer pico a 500 °C.

^d mm de NH₃ totales desorbidos

4.2 Rendimientos de los productos

Los resultados obtenidos en los rendimientos del proceso de mejora catalítica de biocombustibles se muestran en la Tabla 5. De la misma manera, se muestran los resultados para el proceso sin catalizador en las mismas condiciones de operación.

Tabla 5. Rendimientos de todos los productos obtenidos tras el proceso de mejora catalítica del biocombustible para cada uno de los sólidos catalíticos estudiados. Entre paréntesis se representan los porcentajes en peso de fase orgánica del líquido final, y el % de deposición de coque individual para cada sólido.

	No cat.	H- ZSM-5	J-H- ZSM-5	J-Mg- ZSM-5	J-Ni- ZSM-5	J-Cu- ZSM-5	J-Ga- ZSM-5	J-Sn- ZSM-5
Líquido ^a (% peso)	57 (68)	57 (67)	57 (61)	60 (68)	59 (61)	60 (69)	56 (67)	56 (63)
Sólido (% en peso)	Char Tar Coque ^b	19 3 0 (0)	18 2 2 (11)	21 4 1 (15)	20 1 2 (16)	22 3 2 (23)	20 2 1 (15)	20 2 1 (18)
Gas (% peso)	19	20	21	19	19	19	18	18
Balance de masa	98	99	104	101	105	101	98	98
Rendimiento de agua total ^c	15	16	16	16	15	14	18	17

^a Rendimiento a líquido total. % en peso de la fase orgánica entre paréntesis.

^b deposición de coque en la superficie de la zeolita (% en peso) entre paréntesis.

^c Rendimiento de agua total (fase acuosa más fase orgánica, % en peso).

El rango de valores en el rendimiento a líquido no muestra variaciones significativas encontrándose valores entre 56 y 60 % en peso. Esta fracción líquida final se separa en dos fases diferentes fácilmente separables. Los valores obtenidos para la fase orgánica se encuentran en un rango de 61 a 69 % en peso. Los valores se encuentran entre paréntesis en la Tabla 5. El rendimiento total a agua, resultante tanto del agua inicial como de las reacciones de deshidratación catalíticas, se determina a partir del contenido de agua de cada fase, llegando a un rango de valores desde 14 % al trabajar con J-Cu-ZSM-5 y 18 % trabajando con J-Ga-ZSM-5 (ver Tabla 5).

El análisis del gas no condensable producido en los diferentes ensayos se muestra en la Tabla 6. Como es de esperar, el CO y el CO₂ son los compuestos predominantes (en torno a 70-76 % en volumen). La producción de CO es mayor que la de CO₂ a excepción del ensayo con J-Mg-ZSM-5. Por otra parte, el metano es el

hidrocarburo producido en mayor cantidad. La presencia del Ni en la estructura de la zeolita potencia la producción de hidrógeno, llegando hasta valores del 4 % en volumen. Este hecho, concuerda con la utilización del Ni en procesos de producción de Hidrógeno [35][36].

Tabla 6. Composición del gas no condensable (% volumen) en el proceso de mejora catalítica y para el ensayo sin catalizador.

	No Cat.	H- ZSM-5	J-H- ZSM-5	J-Mg- ZSM-5	J-Ni- ZSM-5	J-Cu- ZSM-5	J-Ga- ZSM-5	J-Sn- ZSM-5
H ₂	1,8	1,7	1,5	0,8	4,0	1,6	1,5	2,7
CH ₄	20	15	13	12	14	12	13	9,9
C ₂ H ₄	5,2	7,1	10	7,3	7,9	7,2	8,6	7,8
C ₂ H ₆	6,4	4,2	2,6	3,1	2,6	2,4	2,4	3,1
C ₃ H ₈	6,4	2,6	1,9	1,9	1,6	1,5	1,6	2,0
CO	5,0	34	40	37	42	46	41	42
CO ₂	56	35	31	38	28	30	32	32
CO + CO ₂	61	70	71	75	70	76	73	75
CO / CO ₂	0,1	1,0	1,3	0,9	1,5	1,5	1,3	1,3

Uno de los principales problemas a tener en cuenta es la formación de productos indeseables. El principal, es la formación de char en la parte superior del lecho catalítico (alrededor de 20 % en peso, ver Tabla 5). De esta manera, se limita la operación continua del proceso debido a la pérdida de carga producida. El otro problema es la deposición de coque en el catalizador, debido al bloqueo de accesibilidad a los sitios activos y, por tanto, hace que disminuya la eficiencia del catalizador. Por una parte, el rendimiento a coque es calculado de una manera global para comprobar el balance de materia, y luego es determinado para cada uno de los catalizadores. La Tabla 5 muestra estos valores entre paréntesis. Como es de esperar, el coque depositado en los sólidos jerarquizados es mayor que para el sólido microporoso, llegándose a alcanzar un máximo de 23 % al trabajar con J-Ni-ZSM-5.

4.3 Propiedades de la fase orgánica del líquido

Las propiedades de la fracción orgánica del líquido mejorado se muestran en la Figura 6. Para todos los casos, el contenido de agua se mantiene en valores bajos (en torno al 5-6 % en peso). El TAN se mantiene en los mismos valores que el líquido inicial si se hace uso de la zeolita H-ZSM-5 en su forma ácida. Para los demás casos, en los que se combina la microporosidad y la mesoporosidad, este valor se ve reducido. Se logra llegar a un mínimo de reducción del 18 % para J-Ni-ZSM-5 y un máximo de hasta un 37 % para el caso con J-Mg-ZSM-5. Además, conviene mencionar la significativa reducción en los valores de la viscosidad. Éstos, se aproximan al valor de 10 cP, acercándose a los obtenidos en otros biocombustibles de primera generación o combustibles comerciales convencionales.

De acuerdo al análisis elemental mostrado en la Tabla 7, el contenido de oxígeno se reduce hasta valores del 22 % en peso para la zeolita H-ZSM-5 en forma ácida, lo que significa una reducción del 31 % respecto al líquido inicial. La creación de mesoporos en el sólido permite alcanzar valores de un 20 % en peso lo que se traduce en una bajada del 38 %. Al incorporar los cationes a este sólido, la bajada es ligeramente mayor llegando a obtenerse valores hasta el 18 % y llegando a una reducción del 44 %. El hecho de que el contenido de agua y de oxígeno disminuya provoca un aumento del PCS. En todos los casos se obtienen aumentos similares, llegando a alcanzar valores del 33 MJ/kg, lo que se traduce en un aumento del 28 % respecto al líquido de partida. Si se comparan estos resultados, con los producidos en el test no-catalítico, se observan mejoras en la mayoría de las propiedades del líquido, como en el TAN, PCS, y en el contenido de agua y oxígeno. La única propiedad que no sufre un aumento, y por tanto una mejora, es el pH. Aunque se logra reducir el número de acidez total, los valores de pH del líquido resultante presentan valores ligeramente inferiores al líquido inicial.

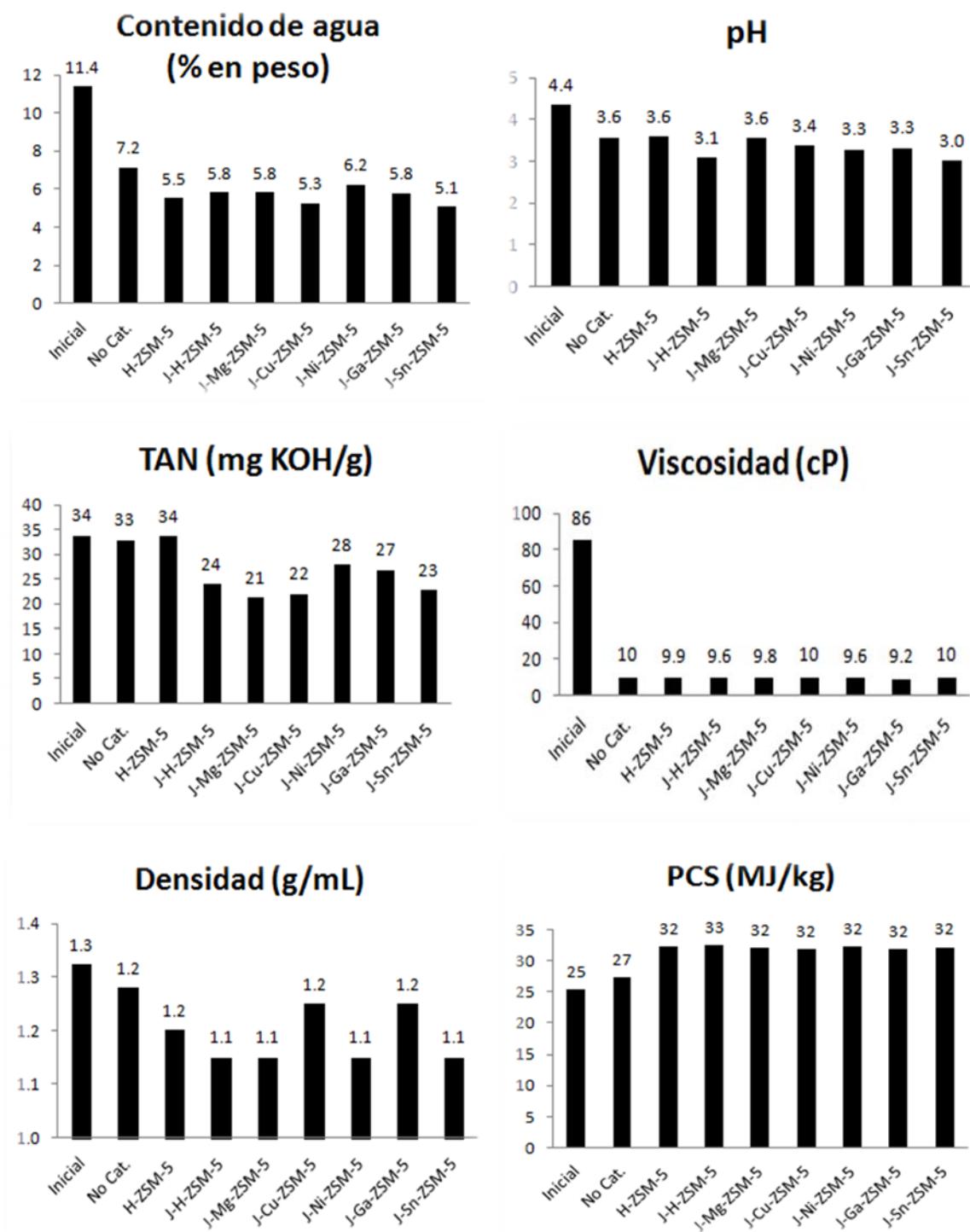


Figura 6. Propiedades del líquido inicial, del líquido procedente del ensayo no catalítico y los líquidos resultantes tras el proceso de mejora catalítica.

Tabla 7. Análisis elemental (% en peso) de las diferentes fases orgánicas de los líquidos. Por una parte el líquido de partida y por otra la el líquido tras el proceso de mejora catalítica.

	C	H	N	S	O ^a
Inicial	60	7,4	0,3	0,0	32
No Cat.	62	7,9	0,1	0,0	30
H-ZSM-5	70	7,9	0,2	0,0	22
J-H-ZSM-5	72	8,1	0,2	0,0	20
J-Mg-ZSM-5	74	8,1	0,2	0,0	18
J-Cu-ZSM-5	74	8,1	0,2	0,0	18
J-Ni-ZSM-5	73	8,1	0,2	0,0	19
J-Ga-ZSM-5	74	8,1	0,2	0,0	18
J-Sn-ZSM-5	73	8,0	0,1	0,0	19

^a Calculado por diferencia

4.4 Análisis por cromatografía gases/masas (GC/MS)

El análisis mediante cromatografía GC/MS se utiliza para identificar los diferentes compuestos de la fase orgánica de la fracción líquida. Se trata de un análisis semi-cuantitativo en el que más de 150 diferentes compuestos son identificados y detectados (Anexo 4, ver Tabla A.1). El porcentaje relativo de cada área para los principales compuestos se muestra en la Tabla 8. Las dos primeras columnas muestran los resultados obtenidos para el líquido de partida y el test no catalítico.

Tabla 8. Porcentaje relativo de cada área para los principales compuestos del líquido final tras la utilización de los catalizadores y en el experimento sin catalizador.

Familia/ Compuesto	Inicial	No Cat.	H- ZSM-5	J-H- ZSM-5	J-Mg- ZSM-5	J-Ni- ZSM-5	J-Cu- ZSM-5	J-Ga- ZSM-5	J-Sn- ZSM-5
Fenoles	51	55	52	44	45	43	45	39	42
Ácidos	4,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
Otros	0,1	0,1	0,2	1,7	1,2	0,4	1,3	2,8	0,2
Aldehídos	9,7	14	1,4	0,7	1,4	0,7	0,9	0,8	0,8
Cetonas Lineales	6,5	2,8	3,6	3,5	1,9	3,5	3,3	2,0	3,4
Furanos	9,2	2,0	2,2	2,6	2,4	2,5	2,4	2,3	2,2
Cetonas Cíclicas	4,6	3,6	4,3	3,7	3,9	3,8	3,7	3,3	3,3
Hidrocarburos Cíclicos	3,5	2,8	3,8	2,7	2,8	2,9	2,8	2,7	3,1
Levoglucosan	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Aromáticos	0,5	5	11	20	17	21	17,8	24	23
Poliaromáticos	7,7	14	14	13	15,6	15	16	17	16
Ésteres	0,2	0,1	6,9	5,7	8,3	6,4	6,8	6,5	6,8
Hidrocarburos totales*	12	22	29	36	35	40	36	43	41

*Aromáticos, poliaromáticos e hidrocarburos cílicos

Los compuestos predominantes en el líquido inicial son los fenoles, aldehídos, cetonas cílicas y lineales, ácidos, aromáticos y furanos. Los fenoles, furanos y en general los compuestos que contienen oxígeno, como los ácidos y carbonilos (aldehídos y cetonas) son considerados fracciones indeseables para la producción de energía, mientras que las fracciones de hidrocarburos son las más deseadas. Si bien algunos de estos compuestos, como los fenoles, pueden tener un alto interés como fuente de productos químicos.

Después del proceso de mejora catalítica, la cantidad relativa de ácidos, aldehídos, furanos, y algunas de las cetonas lineales y fenoles disminuyen, aumentando por otra parte la fracción de compuestos aromáticos. La creación de mesoporos ayuda a disminuir la cantidad de fenoles, lo que implica una mayor cantidad de aromáticos formados.

La reducción de los carbonilos (aldehídos y cetonas) es importante para conseguir una mejor estabilidad durante el transporte y el almacenamiento de los productos. En general, la tendencia marcada es que los compuestos oxigenados disminuyen, lo que incrementa el PCS del líquido resultante. J-Ga-ZSM-5, J-Sn-ZSM-5 y J-Ni-ZSM-5 muestran las mayores reducciones de fenoles de entre todas las muestras probadas. También puede observarse que la reducción de los compuestos ácidos disminuye desde 4,5 % hasta valores menores del 0,5 % tanto para el test no catalítico como para el catalítico. La reducción de la mayoría de estos ácidos por mediación del catalizador se puede relacionar con la formación de esteres [37], tal y como se observa a partir del aumento del valor en la Tabla 8. Esta reducción de compuestos ácidos, es un factor importante para la calidad del líquido en términos de reducción de la corrosividad. Analizando los resultados, se observa también un gran aumento del porcentaje de compuestos aromáticos respecto del líquido inicial. Este aumento es remarcable para todos los sólidos utilizados, pero se hace más notable para la zeolita ácida jerarquizada así como para las zeolitas intercambiadas con Ga, Ni y Sn.

5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

El proceso de craqueo catalítico para la mejora de biocombustibles, está enfocado en maximizar la producción de fase orgánica con las mejores prestaciones. De esta manera, se espera que se produzca una disminución en la acidez y el contenido en oxígeno, y un aumento del PCS en dicha fracción. Tras la caracterización del líquido obtenido tras el proceso, se evidencia una mejora en las propiedades resultantes para su posible aplicación como biocombustible. Esta tendencia, se produce para cada uno de los sólidos si se comparan con el líquido de partida. Así, se obtienen mayores valores de PCS y se reducen los valores de TAN y contenido de oxígeno. Además, el contenido de agua se mantiene en porcentajes bajos, y el valor de la viscosidad disminuye en gran medida. Al reducir el contenido de oxígeno del líquido se eliminan ciertos compuestos oxigenados que provocan inestabilidad al líquido. Por tanto, se consigue minimizar los problemas asociados a las reacciones de polimerización durante el almacenamiento y transporte, obteniéndose un producto más estable [38]. La disminución de la viscosidad, está directamente relacionada con la reducción de los problemas en el bombeo y atomización que se producen al utilizar los biocombustibles típicos procedentes de la pirólisis de biomasa.

Por otra parte, la transformación de los ácidos en esteres bajo la presencia de los catalizadores implica una disminución en los valores de TAN. El valor del pH es ligeramente inferior al del líquido de partida. La complejidad del líquido hace difícil relacionar la evolución del pH conforme a los resultados obtenidos. Por tanto, estos valores bajos de pH necesitan ser analizados debido a los posibles problemas de corrosión que pueden causar en los diferentes dispositivos a utilizar.

De acuerdo al análisis GC/MS mostrado, se obtienen reducciones significativas de productos indeseados como ácidos, aldehídos, furanos, parte de las cetonas lineales y fenoles. Además, los líquidos obtenidos se caracterizan por un mayor porcentaje de compuestos aromáticos en comparación al líquido de partida. La presencia de estos compuestos aromáticos resulta beneficiosa [39], indicando que la presencia de estos compuestos asemeja el líquido obtenido a combustibles comerciales convencionales como la gasolina o el diésel. Sin embargo, entre estos compuestos se tiene que tener en cuenta la presencia significativa de hidrocarburos aromáticos policíclicos debido a su potencial cancerígeno.

Si se analiza el efecto que provoca la creación de mesoporos en el sólido catalítico, se pueden extraer diferentes conclusiones. Por una parte, si se comparan las propiedades con el líquido obtenido con el sólido microporoso H-ZSM-5, no se ven variaciones significativas, salvo la reducción del TAN. Sin embargo, acudiendo al análisis semi-cuantitativo obtenido por cromatografía GC/MS, las diferencias son más evidentes. La creación de mesoporos hace posible la activación de moléculas de mayor tamaño. Además, de esta manera se mejoran sus propiedades catalíticas, ya que se facilita el acceso y difusión para los diferentes compuestos del líquido inicial para llegar hasta los centros activos situados en los microporos. Este hecho se ve reflejado en los resultados, obteniéndose una mayor reducción de fenoles, y un aumento notable en la fracción aromática y de hidrocarburos totales.

Estos resultados se enfatizan más con la carga de alguno de los cationes a la estructura combinada de microporos y mesoporos. De los sólidos catalíticos utilizados, las zeolitas J-Ga-ZSM-5, J-Ni-ZSM-5 and J-Sn-ZSM-5 son los sólidos que potencian la formación de mayor cantidad de aromáticos, siendo el Ga y el Sn los que favorecen un mayor rendimiento a agua en el proceso global. Para el caso de materiales microporosos, se han reportado resultados que favorecen la producción de aromáticos al trabajar con Ga [40][41] y Ni [42][43]. Para el caso del Sn, no se ha encontrado ningún caso en la bibliografía.

Hay que destacar, que según los metales cargados en los sólidos existen diferentes mecanismos de desoxigenación. Un mayor ratio CO/CO₂ implica que las transformaciones de fenoles en aromáticos pueden atribuirse a reacciones de decarbonilización y oligomerización [40]. El mayor ratio se corresponde con la presencia de Cu y Ni, muestras que llevan, sobre todo en el caso del Ni, a unos mejores resultados. Este hecho, puede estar relacionado con el aumento de los grupos ácidos de Lewis generados al incorporar los cationes (ver Figura 6, análisis TPD de NH₃). Además, con la incorporación de Ni, se produce H₂ in situ (ver análisis de gases, Tabla 6), favoreciéndose las reacciones de hidrodeoxygenación [44] que pueden llevar a la formación de una mayor cantidad de aromáticos, tal y como se ha observado mediante GC/MS. Sin embargo, para este catalizador, también aumenta la deposición de coque llegando a alcanzar un máximo de 23 % en peso (ver Tabla 5), lo que podría originar graves problemas de estabilidad. Conviene mencionar, que la alta formación de coque también puede relacionarse con la presencia de ácidos de Lewis fuertes en la superficie del material, tal y como mostraba el análisis TPD-NH₃.

Otro factor importante para determinar los diferentes mecanismos es el rendimiento a agua total. De esta manera, se están produciendo reacciones de deshidratación a las que hay que unir las anteriormente comentadas. El mayor rendimiento a agua total se alcanza al trabajar con J-Sn-HZSN-5 y J-Ga-HZSM-5. En ambos casos, se puede concluir que este tipo de reacciones son predominantes y permiten maximizar la producción de la fracción aromática tal y como se muestra en el análisis GC/MS.

Finalmente, para comprobar la escalabilidad del proceso, hay varios factores que deben ser considerados junto con los productos indeseados. El principal, es la regeneración del lecho catalítico in situ y su comportamiento posterior. Algunos de los problemas, como la formación de char en la parte superior del reactor deben ser minimizados. Para ello, se pueden usar reactores más avanzados como los reactores de goteo de carga continua o también llamados tipo *trickle bed*. Estos reactores están siendo utilizados para este tipo de procesos con buenos resultados y han sido estudiados a lo largo de estos últimos años para mejorar el diseño y contar con mayores ventajas de operación [45]. La deposición de coque en el catalizador puede bloquear los puntos de acceso a los sitios activos, y por tanto, disminuir su eficiencia. Así, para poder confirmar la aplicabilidad de esta tecnología para la obtención de biocombustibles con mejores prestaciones es necesaria la realización de ciclos de regeneración de los catalizadores para confirmar su estabilidad.

6. CONCLUSIONES

El proceso de craqueo catalítico de los vapores de un biocombustible inicial se ha desarrollado en un reactor de lecho fijo, para estudiar el efecto que presenta la utilización de zeolitas microporosas, zeolitas jerarquizadas y zeolitas jerarquizadas con diferentes óxidos metálicos impregnados en las mismas. Los resultados indican una mejora sustancial de las propiedades de los biocombustibles para su posible uso potencial como combustible. Estas mejoras se ven reflejadas principalmente en términos de menor viscosidad y contenido en oxígeno, y mayor poder calorífico. Además, el análisis mediante cromatografía gases/masas muestra una disminución de los productos indeseables para aplicaciones energéticas (ácidos y furanos especialmente), y un aumento en la fracción deseable de hidrocarburos. La creación de mesoporos en el sólido catalítico, mejora considerablemente las propiedades de los líquidos, llegándose a alcanzar mayores porcentajes de disminución de oxígeno y obteniendo una mayor fracción de compuestos aromáticos e hidrocarburos. La inclusión de ciertos metales en el sólido jerarquizado como el Ni, el Sn y el Ga llevan a una mejora posterior en los resultados, obteniéndose una mayor cantidad de hidrocarburos.

7. TRABAJO FUTURO

Para completar el trabajo realizado y seguir con la línea de investigación presente, se plantean diversas rutas de investigación.

Por una parte, es necesario realizar los mencionados ciclos de regeneración y posterior análisis de la estabilidad del sólido correspondiente para confirmar la aplicación.

Por otra parte, tras concluir que la creación de mesoporosos en las zeolitas ofrece una mejora en la calidad de los biocombustibles, es de interés estudiar la influencia de distintos parámetros tales como la cantidad de mesoporosidad, el ratio Si/Al de los sólidos y la interrelación entre ambas propiedades. También, es importante aplicar diferentes técnicas de caracterización (FTIR de moléculas sonda pre-adsorbidas, RMN y HRTEM) para conocer la disposición de los cationes en los diferentes sólidos y concluir cual es la más interesante.

Por último, a partir del estudio realizado de los diferentes mecanismos de reacción existentes para cada uno de los sólidos, resulta interesante realizar destilaciones a vacío del líquido de partida para conseguir distintas fracciones con compuestos determinados y poder aplicar el proceso de mejora catalítica a dichas fracciones por separado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. A.K. Hossain, P.A. Davies, Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21(2013)165-189.
- [2]. A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke .Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000), 1-73.
- [3]. A.V. Bridgwater. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38 (2012), 68-94.
- [4]. S. Wang, Q. Liu, K. Wang, X. Guo, Z. Luo, K. Cen, T. Fransson, Int. J. Study on catalytic pyrolysis of Manchurian ash for production of bio-oil. *International Journal of Green Energy* 7 (2010), 300-309.
- [5]. P.S. Rezaei, H. Shafaghat, W.M.A.W. Daud. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Applied Catalysis A: General* 469 (2014), 490-511.
- [6]. S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M.G. Gallo. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behavior of the catalyst when used in repeated upgrading - regenerating cycles. *Fuel* 80 (2001), 17-26.
- [7]. A. Curi, W.J.V. Granda, H.M. Lima, W.T. Sousa, Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater. *Información Tecnológica* 17 (2006), 111-118.
- [8]. J.C. Groen, J.A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination, *Microporous Mesoporous Materials* 87 (2005), 153-161.
- [9]. J.Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen y J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, *Chemical Society Reviews* 37 (2008), 2530-2542.

- [10]. M.H.F. Kox, E. Stavitski, J.C. Groen, J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, B.M. Weckhuysen. Visualizing the crystal structure and locating the catalytic activity of micro- and mesoporous ZSM-5 zeolite crystals by using in situ optical and fluorescence microscopy. *Chemistry - A European Journal.* J. 14 (2008), 1718-1725.
- [11]. K. Cho, H.S. Cho, L.C. de Menorval, R. Ryoo. Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application. *Chemistry of materials* 21 (2009), 5664-5673.
- [12]. D. Verboekend y J. Pérez-Ramírez. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, *Catalysis Science and Technology* 1 (2011), 879-890.
- [13]. J.C. Groen, A. Bruckner, E. Berrier, L. Maldonado, J.A. Moulijn y J. Pérez-Ramírez, Iron site modification upon alkaline treatment of Fe-ZSM-5 zeolites—Opportunities for improved N₂O decomposition activity, *Journal of catalysis* 243 (2006), 212-216.
- [14]. M.E. Davis, S.I. Zones, in: M.L. Occelli, H. Kesseler (Eds.), *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures*, Marcel Dekker. New York 1 (1996).
- [15]. www.iza-structure.org
- [16]. A. Angyal, N. Miskolczi, L. Bartha, I. Valkai. Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009), 1678-1683.
- [17]. N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deak. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006), 517-526.
- [18]. A. Marcilla, A. Gomez-Siurana, F.J. Valdes. Evolution of the deactivation mode and nature of coke of HZSM-5 and USY zeolites in the catalytic cracking of low-density polyethylene during successive cracking runs. *Applied Catalysis A: General* 352 (2009), 152-158.
- [19]. L. Zhang, R. Liu, R. Yin, Y. Mei. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24 (2013), 66-72.

- [20]. Shuangning Xiu, Abolghasem Shahbazi. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), 4406-4414.
- [21]. G. Elordi, M. Olazar, G. López, P. Castaño, J. Bilbao. Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H β and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Applied Catalysis B: environmental* 102 (2011), 224-231.
- [22]. G. Elordi, M. Olazar, M. Artetxe, P. Castaño, J. Bilbao. Effect of the acidity of the HZSM-5 zeolite catalyst on the cracking of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Applied Catalysis A: General* 415-416 (2012), 89-95.
- [23]. M. Ibañez, M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, P. Castaño. Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis-cracking of HDPE. *Applied Catalysis B: Environmental* 148–149 (2014), 436-445.
- [24]. Li Bosong, Lv Wei, Zhang Qi, Wang Tiejun, Ma Longlong. Pyrolysis and catalytic upgrading of pine wood in a combination of auger reactor and fixed bed. *Fuel* 129 (2014), 61–67.
- [25]. Park, H.J., Heo, H.S., Jeon, J.K., Kim, J., Ryoo, R., Jeong, K.E. & Park, Y.K. (2010) Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived vapors over mesoporous MFI zeolites. *Applied Catalysis B; Environmental* 95 (2010), 365-373.
- [26]. J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber . Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, 279 (2011), 257–268.
- [27]. E. Aylón, A. Fernández-Colino, R. Murillo, M.V. Navarro, T. García, A.M. Mastral. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Management* 30 (2010), 1220-1224.
- [28]. A. Veses, M. Aznar, I. Martínez, J.D. Martínez, J.M. López, M.V. Navarro, M.S. Callén, R. Murillo, T. García. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresource Technology* 162 (2014), 250-258.

- [29]. A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), 11905-11909.
- [30]. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *The Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), 309-319.
- [31]. B.C. Lippens, J.H. de Boer, Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method. *Journal of Catalysis* 4 (1965), 319-323.
- [32]. J.C. Groen, J.C. Jansen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), 13062 - 13065.
- [33]. M. Ogura, S.Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution. *Chemistry letters* 8 (2000), 882-883.
- [34]. Z.Y. Zakaria, J. Linnekoski, N.A.S. Amin. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chemical Engineering Journal* 207-208 (2012), 803-813.
- [35]. Shurong Wang,Fan Zhang, Qinjie Cai, Xinbao Li, Lingjun Zhu,Qi Wang, Zhongyang Luo. Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst. *International journal of hydrogen energy* 39 (2014), 2018-2025.
- [36]. F. S. Azad, J. Abedi, E. Salehi, T. Harding. Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support.. *Chemical Engineering Journal* 180 (2012), 145-150.
- [37]. Z. Tang, Q. Lu, Y. Zhang, X. Zhu, Q. Guo. One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009), 6923-6929.
- [38]. S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulos, A.A. Lappas, P.A. Pilavachi. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresource Technology* 102 (2011), 8261-8267.

- [39]. I.V. Babich, M. van der Hulst, L. Lefferts, J.A. Moulijn, P. O'Connor, K. Seshan. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy* 35 (2011), 3199-3207.
- [40]. Y.-T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G.W. Huber. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition* Ed. 51 (2012), 1387-1390.
- [41]. Z. Du, X. Ma, Y. Li, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, H. Lei, R. Ruan. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: Catalyst screening in a pyroprobe. *Bioresource Technology* 139 (2013) 397-401.
- [42]. R. French, S. Czernik. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology* 91 (2010), 25-32.
- [43]. B. Valle, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Energy and Fuels* 24 (2010), 2060-2070.
- [44]. E.F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012), 281-290
- [45]. A. Atta, S. Roy, F. Larachi , K. D. P. Nigam. Cyclic operation of trickle bed reactors: A review. *Chemical Engineering Science* 115 (2014), 205-214

ANEXOS

Anexo 1. Procedimiento secuencial de síntesis de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas

1) Tratamiento alcalino con NaOH

Inicialmente se calcina la zeolita comercial que se encontraba en su forma amónica. Las condiciones se fijan en 450°C durante 6 horas y con una rampa de 5 °C·min⁻¹. Después, por cada 3,3 g de zeolita comercial, se utilizan 100 mL de NaOH 0,2 M y se dispone la muestra a 65°C. Luego, se mantiene la muestra en reflujo y con agitación durante el tiempo y temperatura fijados. Pasado ese tiempo, se introduce la disolución mezcla en un baño de hielo durante 10 min, seguidamente se filtra con un filtro de celulosa (diámetro de poro 2,5 μm, diámetro del filtro 45 mm) y se lava con agua destilada hasta pH neutro. Después de filtrar se introduce el sólido en la estufa a 105 °C durante 13 horas, obteniendo la zeolita en la forma Na-HZSM-5.

2) Tratamiento con HCl

Una vez secada la muestra se considera conveniente realizar un tratamiento ácido con HCl que permita eliminar el aluminio extraído de la estructura con el tratamiento alcalino que aunque en menor cantidad que el silicio, tambiéen es extraído. Este tratamiento consiste en la preparación de una disolución 0,1 M de HCl de la que se utilizan 100 mL por gramo de zeolita. La disolución se calienta hasta 65 °C y se añade la zeolita, manteniéndose con agitación y con reflujo durante 6 horas. Una vez terminado se filtra el sólido y se lava con agua destilada hasta pH neutro. Luego, se seca en una estufa a 105° C durante 13 horas.

3) Intercambio iónico con NH₄NO₃

Para devolverla a su forma ácida primero se realizan dos intercambios consecutivos con NH₄NO₃ 1M; las condiciones de los intercambios son 80 °C y 24 horas. A la muestra introducida en un matraz se añadien 12 mL de NH₄NO₃ por gramo de zeolita (en reflujo y con agitación). Transcurrido el tiempo, la zeolita se deja enfriar gradualmente a temperatura ambiente, se filtra con un filtro de celulosa (diámetro de poro 2,5 μm, diámetro del filtro 45 mm) y se lava con agua destilada (1L aproximadamente) para eliminar el NH₄NO₃ que no se había intercambiado. Luego se

deja secar durante toda la noche (unas 13 h) en una estufa a 80 °C, tras lo cual se lleva a cabo el segundo intercambio en las mismas condiciones. Después de los dos intercambios, la zeolita se vuelve a encontrar entonces en su forma amónica NH₄-HZSM-5. Para finalizar, una vez seca se introduce en la mufla durante 6 horas a 450°C y con una rampa de 5 °C/min. De esta manera se devuelve la zeolita a la forma ácida H-ZSM-5.

4) Impregnación de los cationes (Mg, Cu, Ga, Sn y Ni)

La introducción de los cationes metálicos se consigue mediante impregnación húmeda con disoluciones acuosas agitadas de los correspondientes nitratos (99% Sigma Aldrich) para conseguir un 1 % en peso de carga. Seguidamente, las muestras fueron secadas a 105 °C durante 13 horas y finalmente calcinadas a 550 °C durante 4 h (rampa de temperatura = 1 °C/min).

Anexo 2. Instrumentación, métodos y condiciones seguidas para la caracterización de los sólidos catalíticos.

1) Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La muestra dispersa los rayos X en direcciones e intensidades determinadas dependiendo de los electrones asociados a los átomos presentes en la estructura. Esto da lugar a la señal de difracción del sólido que es el reflejo de su estructura cristalina y es característica de cada sustancia.

Una vez realizados los análisis con esta técnica, los resultados se cotejan con la base de datos y comparando las informaciones se deduce el compuesto y/o su estructura. Estos datos están recogidos en bases de datos del “*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*”. Los análisis se han realizado en un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Las condiciones del análisis fueron un rango de medida de 2,8 °-39,8 ° con un paso de 0,050 ° cada 3 segundos, temperatura del laboratorio 25 °C y una fuente de radiación de Cu-K α con una longitud de onda de 532 nm.

2) Isotermas de adsorción/desorción

Para observar los cambios producidos en la porosidad se pueden emplear distintos métodos relacionados con la capacidad de adsorción del sólido. La adsorción consiste en la acumulación de un material (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente). La cantidad adsorbida de un gas en un sólido depende de las características del sólido, de la presión de equilibrio del gas y la temperatura.

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc...) a temperatura constante (para N_2 77K, para CO_2

273 K, etc...), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma posee una forma determinada que permite la clasificación del material según su porosidad de acuerdo con la IUPAC (ver Anexo 4). La isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de una ecuación de estado para gases y líquidos a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción. El área superficial así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isothermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos.

La fisisorción de N₂ se realizó mediante un analizador de adsorción de gas Quantachrome Autosorb. La adsorción se realizó a -196 °C, y antes de las medidas de adsorción, las muestras se desgasificaron in situ en condiciones de vacío (4mbar) a 250°C durante 4 horas

En este trabajo se han utilizado el método BET [42], para obtener la superficie específica total SBET, el método t-plot [43] para hallar el volumen de microporos (V_{MICRO}) y la superficie específica de mesoporos. El volumen de mesoporos (V_{MESO}) se ha calculado aplicando la siguiente ecuación: $V_{MESO} = V_{ads} \text{ a } P/P_0 = 0,99 - V_{MICRO}$.

3) Quimisorción de amoniaco y TPD

La acidez de las muestras puede determinarse mediante un TPD (desorción a temperatura programada) de amoníaco NH₃. El número de ácidos presentes en la estructura determina la cantidad de amoníaco adsorbida. Cuanto mayor sea el número de ácidos mayor será la cantidad de NH₃ retenida. Según el tiempo al que van apareciendo los picos se relacionará con un tipo de ácido más o menos fuerte según bibliografía y según la intensidad y amplitud de los mismos se calculará la cantidad.

El equipo del que se dispone es un analizador AUTOCHEM II 2920. Este analizador permite estudiar reacciones catalíticas bajo condiciones reales. Se pueden realizar reacciones de quimisorción así como experimentos de desorción a temperatura programada (TPD), reducción a temperatura programada (TPR) y oxidación a temperatura programada (TPO). El equipo consta de un detector de conductividad térmica (TCD) que contiene filamentos de oro-plata.

El analizador mide la diferencia de conductividad entre gases que pasan por la muestra y por los filamentos de referencia. Cuando la muestra reacciona con el gas, se produce un cambio en la composición del gas y, como resultado, cambia la conductividad térmica del gas. El detector registra el cambio en la cantidad de electricidad requerida para mantener constante la temperatura del filamento. El software del equipo convierte las señales eléctricas a datos físicos significativos tales como el volumen adsorbido, volumen loop y concentración del gas.

Las cantidades de muestra utilizadas durante el ensayo fueron de aproximadamente 0,2 g. Para eliminar las posibles impurezas superficiales, las muestras se trataron con un flujo de Ar a 500 °C durante 6 h, seguido de una saturación a 150 °C utilizando un flujo de NH₃ en Ar (30 mL/min), tras lo cual se desorbió el NH₃ débilmente adsorbido mediante una evacuación de 30 min a la misma temperatura (125°C). Para la desorción se purgaron las muestras con un flujo de He de 30 mL/min. Las medidas de la desorción a temperatura programada se tomaron cada segundo mientras el reactor aumentaba su temperatura hasta los 600 °C con una rampa de 5 °C/min.

Anexo 3. Instrumentación y proceso de caracterización de las muestras líquidas

1) Análisis elemental

La materia prima de partida, así como los productos, han sido caracterizados mediante análisis elemental en un analizador Carlo Erba modelo EA1108. Esta técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000 °C. Tras la combustión los diferentes productos de combustión son transportados mediante un gas portador y selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

2) Poder Calorífico

El poder calorífico de un combustible representa la cantidad de calor generada por la combustión completa de una unidad de masa de dicho combustible en un recipiente cerrado. Los poderes caloríficos se han determinado en un calorímetro isoperibólico IKA C-2000 según la norma ASTM D1989-97.

3) Contenido de agua. Titración con el método Karl-Fischer (KF)

La titración es un método para hallar el contenido en agua en una muestra líquida. Se utilizó el método Karl-Fischer (Crison Titromatic) de acuerdo a la norma ASTM E203-96. Ésta técnica se basa en distintas valoraciones analíticas, a partir de las cuales se consigue hallar la cantidad de humedad de la muestra. Como disolvente se utiliza Aquagent Solvent CM (Scharlau) y como agente valorante una solución de HYDRANAL-titrant 5 (Aldrich).

4) Número de acidez total

El número de acidez total (TAN), es la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar los ácidos en un gramo de bio-aceite. Este valor indica los problemas de corrosión que puede causar el bio-aceite analizado. El TAN se calcula mediante una valoración (Mettler Toledo T50). La muestra se disuelve en 60 ml de disolvente (mezcla de etanol y dimetil-eter en relación 1:1) y es titrada con una disolución de hidróxido de potasio en etanol. Un electrodo se encuentra sumergido en

la disolución y se conecta a un voltímetro. La lectura del medidor (mV) se representa frente al volumen de valorante añadido y el valor final se obtiene del punto de equivalencia de la curva obtenida.

5) pH

El pH de las muestras se realiza con un electrodo (Mettler Toledo) con electrolito líquido (3 mol/L KCl). El electrodo se sumerge en la muestra hasta que se estabiliza el valor del pH.

6) Viscosidad

Se analiza la viscosidad de las muestras utilizando un viscosímetro Brookfield LVDV-E. Las pruebas se realizan a 40 °C y el valor obtenido se mide en cP, tras un mínimo tiempo de estabilización de la muestra de 30 minutos.

7) Densidad

Se analiza la densidad de las muestras utilizando un densímetro digital Antor-Paar DMA35N. La densidad se mide en g/cm³. El aparato lleva una bomba estilo pipeta para la toma de muestras y posteriormente se realiza la medición. La capacidad mínima de medición es de 2 mL. La medición de la densidad se realiza a temperatura ambiente.

8) Cromatografía gases/masas (GC/MS)

La composición química de la fase orgánica se analiza mediante cromatografía gases/masas utilizando un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 conectado a un espectrómetro de masas Saturn 2200. Se utiliza una columna capilar CP-Sil 8 CB, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m × 0.25 mm d.i. × 0.25 µm espesor thickness). La temperatura inicial del horno es de 40 °C y se mantiene durante 4 minutos. Luego, se calienta con una rampa de 4°C/min hasta alcanzar los 300°C. Dicha temperatura se mantiene durante 16 minutos. El flujo de gas de arrastre (Helio) se mantiene a un caudal de 1mL/min. Las temperaturas del inyector, el detector y la línea de transferencia se fijan en 300 °C, 220 °C y 300 °C respectivamente. La cantidad de la muestra inyectada corresponde a 1 µL (1:25 % en peso de muestra: disolvente, siendo el disolvente una mezcla 1:1 de CH₂Cl₂:C₂H₆O). Dicha muestra se inyecta con un retraso del disolvente de 7,5 min.

El espectrómetro de masas opera en modo de ionización de electrones en un rango de 35-550 m/z. Cada pico se asigna a diferentes compuestos de acuerdo a la relación

m/z, la cual está definida previamente en la librería automática NIST 2011. Cada muestra se analiza por duplicado y los resultados mostrados son la media resultante. Los compuestos identificados se dividen en diferentes clases: feonles, aldehídos, cetonas, furanos, hidrocarburos cíclicos, aromáticos, poliaromáticos y ésteres (ver Tabla A.1).

Tabla A.1. Compuestos identificados en las muestras (m/z: ratio masa/carga; TR: Tiempo de retención).

<i>Id</i>	<i>Compuesto</i>	<i>m/z</i>	<i>formula Molecular</i>	<i>RT (min)</i>
1	Acetic acid methyl ester	43	C ₃ H ₆ O ₂	9,83
2	Formic acid	46	CH ₂ O ₂	10,09
3	1,3-Cyclopentadiene	66	C ₅ H ₆	10,3
4	2-Propen-1-ol	57	C ₃ H ₆ O	10,97
5	Hydroxyacetaldehyde	31	C ₂ H ₄ O ₂	11,06
6	Cyclopentene	67	C ₅ H ₈	11,15
7	1,2-Dichloroethene	61	C ₂ H ₂ Cl ₂	11,22
8	3-Methyl-1-pentene	69	C ₆ H ₁₂	11,31
9	2,3-Butanedione	43	C ₄ H ₆ O ₂	11,71
10	2-Methylpentane	43	C ₆ H ₁₄	11,78
11	(E)-4-Methyl-2-pentene	69	C ₆ H ₁₂	11,81
12	2-Methyl-1,4-pentadiene	67	C ₆ H ₁₀	11,87
13	2-Butanone	43	C ₄ H ₈ O	12,27
14	3-Methylpentane	57	C ₆ H ₁₄	12,45
15	2-Methyl-1-pentene	56	C ₆ H ₁₂	12,68
16	Trichloromethane	83	CHCl ₃	13,48
17	(Z)-4-Methyl-2-pentene	69	C ₆ H ₁₂	13,72
18	3-Methylcyclopentene	67	C ₆ H ₁₀	14,1
19	Acetic acid	60	C ₂ H ₄ O ₂	14,3
20	3-Hexyne	67	C ₆ H ₁₀	14,31
21	Methyl propionate	57	C ₄ H ₈ O ₂	14,4
22	3-Methyl-2-pentene	69	C ₆ H ₁₂	14,54
23	Methylcyclopentane	56	C ₆ H ₁₂	15,05
24	2,4-Dimethylpentane	57	C ₇ H ₁₆	15,23
25	1,3-Hexadiene	67	C ₆ H ₁₀	15,35
26	1,4-Cyclohexadiene	79	C ₆ H ₈	15,55

27	1-Hydroxy-2-propanone	43	C ₃ H ₆ O ₂	15,63
28	5-Methyl-1,3-cyclopentadiene	79	C ₆ H ₈	15,8
29	2-Methyl-1,3-pentadiene	67	C ₆ H ₁₀	16,08
30	3-Methyl-2-butanone	86	C ₅ H ₁₀ O	16,1
31	2,4-Dimethyl-1-pentene	56	C ₇ H ₁₄	16,4
32	2,4-Hexadiene	67	C ₆ H ₁₀	16,48
33	2,2-Dimethoxypropane	73	C ₅ H ₁₂ O ₂	16,53
34	3-Methylcyclopentene	67	C ₆ H ₁₀	16,64
35	Benzene	78	C ₆ H ₆	16,74
36	4,4-Dimethyl-2-pentene	55	C ₇ H ₁₄	17,01
37	3-Penten-2-one	69	C ₅ H ₈ O	17,11
38	2,3-Dimethyl-1-pentene	41	C ₇ H ₁₄	17,31
39	Cyclohexane	56	C ₆ H ₁₂	17,49
40	1,3-Cyclohexadiene	79	C ₆ H ₈	17,7
41	4-Methyl-1-hexene	57	C ₇ H ₁₄	17,81
42	4-Methyl-2-hexene	69	C ₇ H ₁₄	17,98
43	2-Pantanone	86	C ₅ H ₁₀ O	18,12
44	2-Methyl-3-pentene	57	C ₆ H ₁₂ O	18,6
45	Cyclohexene	67	C ₆ H ₁₀	18,82
46	3-Hydroxy-2-butanone	45	C ₄ H ₈ O ₂	19,43
47	1,3,-Dimethylcyclopentane	70	C ₇ H ₁₄	19,51
48	2-Methyl-1-hexene	56	C ₇ H ₁₄	19,79
49	4-Methyl-1,4-hexadiene	81	C ₇ H ₁₂	19,91
50	1,2-Dimethylcyclopentane	70	C ₇ H ₁₄	20
51	2,2,3,3,-Tetramethylbutane	57	C ₈ H ₁₈	20,12
52	Propionic acid	74	C ₃ H ₆ O ₂	20,57
53	2,4-Dimethyl-1,3-pentadiene	81	C ₇ H ₁₂	20,98
54	2,3-Dimethyl-1,3-pentadiene	81	C ₇ H ₁₂	21,18
55	3-Methyl-2-hexene	69	C ₇ H ₁₄	21,27
56	4,4-Dimethylcyclopentene	81	C ₇ H ₁₂	21,75
57	4-Methyl-2-hexene	69	C ₇ H ₁₄	22,01
58	2,4,4-Trimethyl-1-pentene	57	C ₈ H ₁₆	22,14
59	1-Methyl-2-methylenecyclopentane	81	C ₇ H ₁₂	22,59
60	3-Ethylcyclopentene	67	C ₇ H ₁₂	22,84
61	1,1,3,-Trimethylcyclopentane	55	C ₈ H ₁₆	23,43
62	3,4,4-Trimethyl-2-pentene	97	C ₈ H ₁₆	23,8

63	Ethylcyclopentane	69	C ₇ H ₁₄	24,27
64	1,3,5-Heptatriene	79	C ₇ H ₁₀	24,51
65	1-Hydroxy-2-butanone	57	C ₄ H ₈ O ₂	24,73
66	1-Methyl-1,4-cyclohexadiene	94	C ₇ H ₁₀	25,32
67	3,5-dimethylcyclopentene	81	C ₇ H ₁₂	26,18
68	Toluene	91	C ₇ H ₈	26,52
69	Cyclopentanone	55	C ₅ H ₈ O	27,12
70	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	81	C ₈ H ₁₄	27,17
71	2-Methyl-2-heptene	69	C ₈ H ₁₆	27,37
72	1-Methylcyclohexene	81	C ₇ H ₁₂	27,67
73	1,2-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene	94	C ₇ H ₁₀	27,75
74	Bicyclo[4,1,0]hept-2-ene	79	C ₇ H ₁₀	28,3
75	2,2,3,3-Tetramethylpentane	57	C ₉ H ₂₀	28,41
76	1,3-Dimethylcyclohexane	97	C ₈ H ₁₆	28,87
77	2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene	95	C ₈ H ₁₄	29,19
78	1-Methyl-2-methylenecyclohexane	82	C ₈ H ₁₄	30,91
79	2-Cyclopenten-1-one	82	C ₅ H ₆ O	31,06
80	Furfural	95	C ₅ H ₄ O ₂	31,41
81	1,4-Dimethylcyclohexane	55	C ₈ H ₁₆	31,61
82	3,5-Dimethylcyclohexene	95	C ₈ H ₁₄	33,36
83	1,4-Dimethyl-1-cyclohexene	67	C ₈ H ₁₄	33,73
84	4-Ethenylcyclohexene	54	C ₈ H ₁₂	34,05
85	1-(Acetoxy)-2-propanone	43	C ₅ H ₈ O ₃	34,41
86	1,2-Dimethyl-1,4-cyclohexadiene	91	C ₈ H ₁₂	35,25
87	2-Methoxy-1,3-dioxolane	73	C ₄ H ₈ O ₃	36,16
88	Ethylbenzene	91	C ₈ H ₁₀	36,31
89	p-Xylene	91	C ₈ H ₁₀	37,12
90	Tetrahydro-2,5-dimethoxyfuran	101	C ₆ H ₁₂ O ₃	37,76
91	Octa-2,4,6-triene	93	C ₈ H ₁₂	38,11
92	3-Methyl-2-cyclopenten-one	67	C ₆ H ₈ O	38,95
93	Styrene	104	C ₈ H ₈	38,97
94	1,3-Dimethylbenzene	91	C ₈ H ₁₀	39,38
95	1(2-furanyl)Ethanone	95	C ₆ H ₆ O ₂	39,59
96	1,2,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclopentadiene	107	C ₉ H ₁₄	40,55
97	1,2-Cyclopentanedione	98	C ₅ H ₆ O ₂	40,65
98	2,6-Dimethyl-1,3,6-heptatriene	91	C ₉ H ₁₄	40,98

99	3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	67	C ₇ H ₁₀ O	42,48
100	Propanoic acid, ethyl ester	57	C ₅ H ₁₀ O ₂	43,73
101	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	96	C ₆ H ₈ O	44,19
102	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	109	C ₆ H ₆ O ₂	44,31
103	2(5H)-Furanone	111	C ₇ H ₅ ClO ₂	44,92
104	5,5-Dimethyl-2-propyl-1,3-cyclopentadiene	107	C ₁₀ H ₁₆	46
105	1-Ethyl-3-methylbenzene	105	C ₉ H ₁₂	46,13
106	1-Ethyl-4-methylbenzene	105	C ₉ H ₁₂	46,28
107	4-Ethenyl-1,4-dimethylcyclohexene	68	C ₁₀ H ₁₆	46,59
108	Phenol	94	C ₆ H ₆ O	47,06
109	1,3,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiene	121	C ₁₀ H ₁₆	48,73
110	1,2,3-Trimethylbenzene	105	C ₉ H ₁₂	49,1
111	1,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-, (Z)-	67	C ₁₀ H ₁₈	49,53
112	3-methyl-1,2-cyclopentanedione	112	C ₆ H ₆ O ₂	50,42
113	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	67	C ₇ H ₁₀ O	51,5
114	1,2,4-Trimethylbenzene	105	C ₉ H ₁₂	51,66
115	1-Methyl-3-(1-methylethyl)benzene	119	C ₁₀ H ₁₄	51,89
116	p-Cymene	119	C ₁₀ H ₁₄	52
117	1-Methyl-4-isopropylcyclohexene	95	C ₁₀ H ₁₈	52,49
118	Limonene	68	C ₁₀ H ₁₆	52,77
119	2-Methylphenol	108	C ₇ H ₈ O	53,44
120	2,4,4-Trimethyl-2-pentene	97	C ₈ H ₁₆	53,86
121	Acetophenone	105	C ₈ H ₈ O	53,93
122	1-Methyl-3-propylbenzene	105	C ₁₀ H ₁₄	54,24
123	2-Ethyl-1,4-dimethylbenzene	119	C ₁₀ H ₁₄	54,8
124	4-Methylphenol	107	C ₇ H ₈ O	55,13
125	Disulfide, bis(1,13,3-tetramethylbutyl)	57	C ₁₆ H ₃₄ S ₂	55,86
126	2-Methoxyphenol (guaiacol)	124	C ₇ H ₈ O ₂	56,12
127	2-Ethyl-1,3-dimethylbenzene	119	C ₁₀ H ₁₄	56,6
128	1-Methyl-4-(1-methylethyl)benzene	117	C ₁₀ H ₁₄	57,26
129	1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	93	C ₁₀ H ₁₆	57,53
130	Maltol	126	C ₆ H ₆ O ₃	57,54
131	2,3-Dimethylphenol	107	C ₈ H ₁₀ O	57,79
132	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	126	C ₇ H ₁₀ O ₂	58,47
133	1,2,3,4-Tetramethylbenzene	119	C ₁₀ H ₁₄	60,08
134	2,4-Dimethylphenol	107	C ₈ H ₁₀ O	61,17

135	1,3-Dimethyl-5-(1-methylethyl)benzene	133	C ₁₁ H ₁₆	61,25
136	2,3-Dihydro-4-methyl-1H-indene	117	C ₁₀ H ₁₂	62,31
137	Benzoic acid	105	C ₇ H ₆ O ₂	62,33
138	2-Methoxy-5-methylphenol	123	C ₈ H ₁₀ O ₂	63,64
139	2-Ethyl-1,3,5-trimethylbenzene	131	C ₁₁ H ₁₆	64,47
140	2-Methoxy-4-methylphenol	123	C ₈ H ₁₀ O ₂	64,64
141	1,2-Benzenediol	110	C ₆ H ₆ O ₂	64,78
142	2,3-Dihydro-1,6-dimethyl-1H-indene	116	C ₁₁ H ₁₄	65,34
143	5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	126	C ₆ H ₆ O ₃	65,84
144	Benzothiazole	135	C ₇ H ₅ NS	66,99
145	3,4-Dimethoxytoluene	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	67,51
146	2-Ethyl-5-methylphenol	121	C ₉ H ₁₂ O	67,98
147	4-(2-propenyl)phenol	134	C ₉ H ₁₀ O	68,93
148	3-Methyl-1,2-benzenediol	124	C ₇ H ₆ O ₂	69,4
149	1,3-Dimethyl-1H-indene	129	C ₁₁ H ₁₂	70,33
150	1,2-Dihydro-4-methylnaphthalene	129	C ₁₁ H ₁₂	70,74
151	4-Ethyl-2-methoxyphenol	137	C ₉ H ₁₂ O ₂	71,13
152	4-Methyl-1,2-benzenediol	124	C ₇ H ₈ O ₂	71,52
153	Benzocycloheptatriene	142	C ₁₁ H ₁₀	73,1
154	2-methoxy-4-vinylphenol	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	73,46
155	1,2,3,4-Tetrahydro-1-8-dimethylnaphthalene	145	C ₁₂ H ₁₆	75,52
156	2,3-Dihydro-1,1,5-trimethyl-1H-Indene	145	C ₁₂ H ₁₆	75,64
157	3-Cyclohexene-1-ylbenzene	104	C ₁₂ H ₁₄	75,87
158	Eugenol	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	76,62
159	2-Methoxy-4-propylphenol	137	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	77,4
160	4-Ethyl-1,3-benzenediol	123	C ₈ H ₁₀ O ₂	77,98
161	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin)	151	C ₈ H ₈ O ₃	78,37
162	Biphenyl	154	C ₁₂ H ₁₀	78,57
163	1,2,3-Trimethylindene	143	C ₁₂ H ₁₄	78,89
164	1,1,3-Trimethyl-1H-indene	143	C ₁₂ H ₁₄	79,27
165	2,5-Dimethylbenzo(b)thiophene	162	C ₁₀ H ₁₀ S	79,59
166	2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	79,92
167	1,7-Dimethylnaphthalene	156	C ₁₂ H ₁₂	81,74
168	2,6-Dimethylnaphthalene	156	C ₁₂ H ₁₂	81,98
169	2,4-Dimethylquinoline	157	C ₁₁ H ₁₁ N	82,64
170	Levoglucosan	60	C ₆ H ₁₀ O ₅	84,09

171	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone (acetovanillone)	151	C ₉ H ₁₀ O ₃	84,22
172	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene	132	C ₁₅ H ₂₂	84,95
173	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	137	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	86,45
174	2,3,6-Trimethylnaphthalene	170	C ₁₃ H ₁₄	88,02
175	1-Phenyl-3,4-divinyl- (1R,3trans,4trans)cyclohexane	104	C ₁₆ H ₂₀	91,53
176	1,1'-(1,3-Propanediyl)bis-benzene	92	C ₁₅ H ₁₆	92,12
177	Heptadecane	57	C ₁₇ H ₃₆	93,79
178	1,2,3,4-Tetramethylnaphthalene	169	C ₁₄ H ₁₆	94,53
179	1-Methyl-7-(1-methylethyl)phenanthrene	219	C ₁₈ H ₁₈	114,91
180	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-Benzenediamine	211	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	121,47

Anexo 4. Clasificación de las Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción observadas experimentalmente pueden clasificarse según las directrices de la IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) en seis tipos distintos tal y como se observa en la Figura A.1.

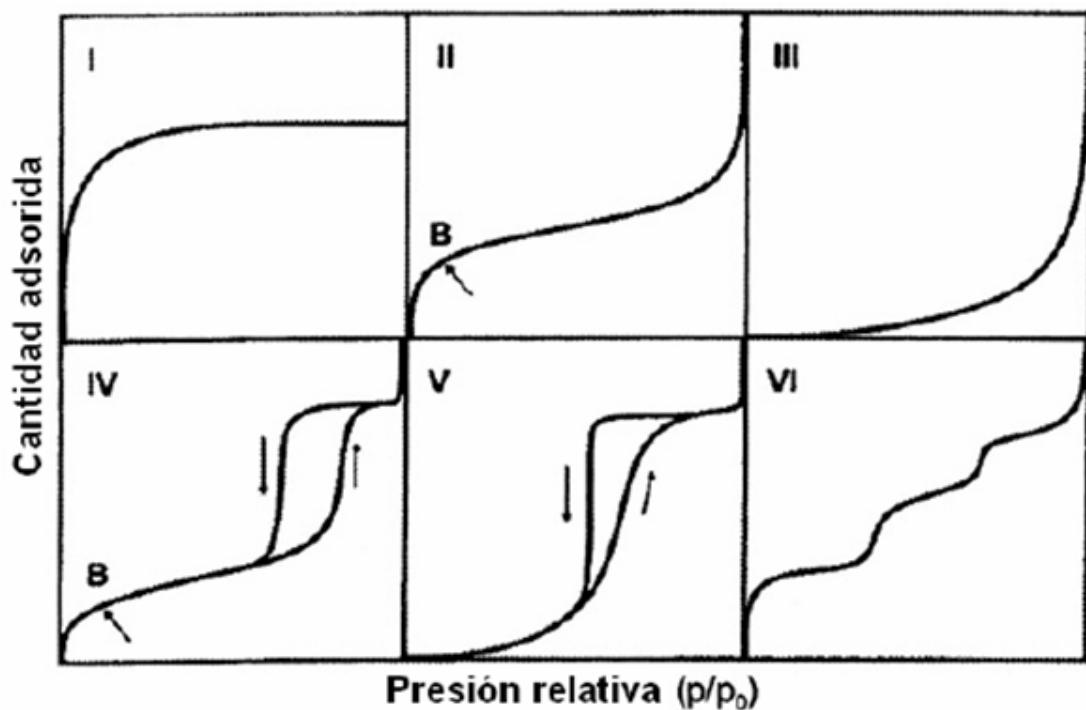


Figura A.1. Clasificación IUPAC (1985) de las isotermas de adsorción.

- *Tipo I:* La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

- *Tipo II:* A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular.

(monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (Capacidad de monocapa) . Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

- *Tipo III:* es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

- *Tipo IV:* a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

- *Tipo V:* del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

- *Tipo VI:* o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Referencia: J.U. Séller and R. Staudt. Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms (2005).

