

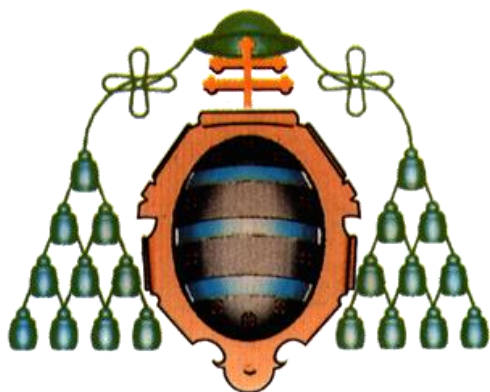
UNIVERSIDAD DE OVIEDO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

**HIDRODESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS
AROMÁTICOS OXIGENADOS SOBRE
CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO
SOPORTADO**

TESIS DOCTORAL
POR

Celeste González Rebollar

Diciembre, 2014



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

**HIDRODESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS
AROMÁTICOS OXIGENADOS SOBRE
CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO
SOPORTADO**

TESIS DOCTORAL
POR

Celeste González Rebollar

Diciembre, 2014



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Hidrodesoxigenación de compuestos aromáticos oxigenados sobre catalizadores de metal precioso soportado	Inglés: Hydrodeoxygenation of aromatic oxygenated compounds over precious metal catalysts
2.- Autor	
Nombre: Celeste González Rebollar	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Ingeniería de Procesos y Ambiental	
Órgano responsable: Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente	

RESUMEN (en español)

En los últimos años, el encarecimiento de los recursos energéticos y el problema del cambio climático han dado lugar a la búsqueda de fuentes de energía alternativas a las utilizadas tradicionalmente. La biomasa se presenta como una alternativa limpia, con la ventaja adicional de ser accesible y aprovechable en diferentes entornos geográficos a nivel mundial. Sin embargo, para poder usar la biomasa en motores de combustión es preciso someterla a un proceso de transformación química, que generalmente consta de dos etapas: pirólisis y refino.

El aceite líquido obtenido en la pirólisis está formado por una mezcla compleja de hidrocarburos, pero con una concentración demasiado elevada de compuesto oxigenados, por lo que se debe someter a un proceso de refino.

En esta tesis, se ha estudiado el proceso de hidroduesoxigenación catalítica de diferentes compuestos derivados del aceite de pirólisis de biomasa en un reactor de lecho fijo. Este proceso se basa en hacer reaccionar estos compuestos organooxigenados con hidrógeno para la obtención de los correspondientes hidrocarburos no oxigenados y agua.

Para realizar un estudio preliminar del proceso se seleccionaron dos compuestos aromáticos oxigenados: alcohol bencílico y acetofenona. Estos dos compuestos modelo se encuentran en el aceite de pirólisis de biomasa. En primer lugar, se ha realizado un programa experimental para seleccionar el catalizador más adecuado para el proceso,



estudiando la actividad y desactivación de diferentes catalizadores de metal precioso (Pd, Pt, Ru y Rh) y con dos tipos de soporte (alúmina y carbón activo). Previamente, se demostró la ausencia de efectos difusionales, térmicos y de transporte en el lecho catalítico. Los catalizadores de rodio y rutenio soportados sobre alúmina resultaron ineficaces para la hidroxigenación tanto del alcohol bencílico como de la acetofenona. El paladio y el platino tuvieron un comportamiento más favorable, siendo éste último, el platino, el único catalizador que logró mantener estable su actividad catalítica con ambos compuestos aromáticos. El tipo de soporte (carbón activo o alúmina) no parece jugar un papel relevante en la desactivación del catalizador. Las principales causas de desactivación se atribuyeron a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie activa del catalizador, aunque también se observó cierta sinterización, si bien ésta no justifica la fuerte desactivación observada. Además, el tipo de depósitos carbonosos formados sobre el catalizador de paladio difiere del tipo de coque responsable de la desactivación del resto de catalizadores. Se estudió la cinética de reacción de la HDO de alcohol bencílico con el catalizador de platino soportado sobre alúmina, ajustándose a una cinética de primer orden en la concentración de compuesto oxigenado.

Los mejores resultados de HDO se obtuvieron con el catalizador de platino a 5 bar y 325°C, por ello, se decidió estudiar en profundidad las variables que afectan a la desactivación de este catalizador, seleccionando la acetofenona como compuesto modelo, ya que la desactivación de catalizadores es una de las causas que determinan la aplicabilidad del proceso a escala industrial. Por todo ello, se estudió sistemáticamente la influencia de la presión, temperatura, pretratamiento del catalizador, y caudal de hidrógeno en la desactivación de catalizadores de platino soportados sobre alúmina empleados en la hidroxigenación de acetofenona en n-heptano. La operación a altas presiones (10-15 bar) dio lugar a una mejora en la estabilidad del catalizador de Pt/Al₂O₃. Sin embargo, altas temperaturas 375°C provocaron sobre el catalizador de Pt/Al₂O₃ una desactivación más rápida. El pretratamiento del catalizador de Pt con una corriente de H₂ durante 8 horas logró mejorar la estabilidad del catalizador a 10 bar y 375°C. Estas son las variables que más pueden afectar al proceso y se estudiaron las posibles causas de desactivación, tales como formación de depósitos carbonosos



(mediante el análisis morfológico de los catalizadores mediante porosimetría de fisisorción de nitrógeno o la oxidación a temperatura programada) o sinterización (mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)). La caracterización de los catalizadores permitió justificar la desactivación de los mismos por la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, pero no siendo la única causa de desactivación, ya que se comprobó también que se produjo cierta sinterización de la fase activa tras la reacción. Gracias al método de regeneración propuesto para recuperar la actividad catalítica del catalizador, se consiguió eliminar el coque depositado mediante la calcinación del catalizador a 600°C, lo que permitió al catalizador recuperar su actividad catalítica inicial. Además se decidió estudiar la influencia del soporte (sílice, óxido de titanio, alúmina y carbón activo) sobre la actividad catalítica del catalizador de Pt, obteniéndose para el soporte de carbón activo resultados muy favorables, que permitieron realizar varios estudios cinéticos a diferentes temperaturas de reacción.

En función de los anteriores resultados se decidió ampliar el estudio con los catalizadores de platino y paladio a otros compuestos aromáticos oxigenados, como el benzaldehído, acetato de fenilo y anisol. Se comprobó así, la afinidad tanto del paladio como del platino para la hidrogenación de los distintos grupos funcionales, o bien para la alquilación, desoxigenación directa o demetilación en función del enlace químico estudiado. Se realizaron estudios cinéticos para el benzaldehído con los catalizadores de Pd y Pt soportados sobre alúmina, y para el acetato de fenilo únicamente con el Pt soportado sobre alúmina, ajustándose en todos los casos los mecanismos propuestos a cinéticas de primer orden de forma satisfactoria.

RESUMEN (en Inglés)

Research about alternative fuels is currently very active because of the increasing prices of fossil fuel resources and the global climate change concerns. Biomass can be considered as a clean and economic energy resource widely available in the world. Nevertheless, chemical transformations, typically a two-step process (pyrolysis and refining) is required in order to use biomass derivatives as fuels.



The oil obtained from biomass pyrolysis consists of a complex mixture of hydrocarbons (both aromatic and aliphatic) with too high O/C atomic ratios. This is why a refining step is required.

In this Thesis, a catalytic hydrodeoxygenation (HDO) process of biomass-derived products has been studied in a fixed-bed reactor. Specifically, this PhD is focused on the HDO of aromatic compounds, present at high concentrations in pyrolysis bio-oils. In hydrodeoxygenation, the oxygenated compounds react with hydrogen, producing the corresponding oxygen-free hydrocarbons and water.

Benzyl alcohol and acetophenone, two compounds commonly found in pyrolysis oils, have been selected to perform a preliminary study of the process. First, catalyst activity and deactivation were studied for precious metal supported catalysts (Pd, Pt, Ru and Rh, supported on alumina, and Pd supported on activated carbon) in order to determine the most appropriate catalyst for this reaction. Previously, the absence of heat and transport diffusional effects in the fixed-bed reactor has been theoretically demonstrated. Rhodium and ruthenium catalysts supported on alumina were ineffective for hydrodeoxygenation of benzyl alcohol and acetophenone. Palladium and platinum had better behaviour for HDO. Platinum is the only catalyst able to maintain stable catalytic activity with both aromatic compounds. The nature of the support (active carbon or alumina) does not seem to play an important role in catalyst deactivation. Deactivation is attributed to formation of carbonaceous deposits on the active surface of catalysts, although some sintering was also observed. The nature of carbonaceous deposits formed on the palladium catalyst surface is different than the coke deposited over the other catalysts. Finally, kinetic of benzyl alcohol with platinum catalyst has been successfully fit to a first-order kinetics.

The best HDO results have been obtained at 5 bar and 325°C for acetophenone with platinum catalyst. Thus, the influence of operation parameters on catalyst deactivation have been widely studied, since catalyst deactivation is one of the most limiting points in the industrial application of these technologies. The influence of pressure, temperature, catalyst pretreatment and hydrogen flow was determined for the deactivation of Pt/Al₂O₃ catalyst in the hydrodeoxygenation of acetophenone in n-



heptane. High pressures (10-15 bar) led to improved stability of Pt/Al₂O₃. However, high temperatures, over 375 °C, caused faster deactivation of Pt/Al₂O₃. Pretreatment of Pt catalyst with hydrogen for 8 hours improved catalyst stability. The possible causes of deactivation such as formation of carbonaceous deposits (determined by morphological analysis of catalysts through nitrogen physisorption porosimetry or temperature programmed oxidation) or sintering (determined by transmission electron microscopy (TEM)) were studied, trying to correlate these effects with operation parameters. Catalyst characterization showed that the formation of carbonaceous deposits over the catalyst was the main cause of the activity loss, although metal crystallite sintering was also observed at lower extent. The proposed regeneration method leads to a recovery of the catalyst activity after the reaction, coke deposits being eliminated by combustion in air at 600°C.

Additionally, the influence of catalyst support (silica, titanium oxide, active carbon and alumina) over the catalytic activity of platinum has been studied. Supported activated carbon obtained the best results, so, various kinetics studies for different temperatures have been performed.

Considering the previous results, platinum and palladium catalysts with another oxygenated compounds commonly found in pyrolysis oil (benzaldehyde, anisole and phenylacetate) have been investigated. It was shown the different affinity for platinum and palladium hydrogenation, alkylation, direct deoxygenation, or demethylation, depending on the chemical bond studied. Furthermore, the kinetics of the hydrodeoxygenation of benzaldehyde on Pt and Pd supported on alumina, and phenylacetate on Pt supported on alumina were studied, proposing reaction networks of first-order elemental reactions for fitting the data.

AGRADECIMIENTOS

Durante los largos años de trabajo para la realización de esta tesis doctoral han sido muchas las personas que han contribuido de una forma u otra a que por fin ésta se materializase, entro todos ellos, quiero destacar muy especialmente:

Al Doctor D. Fernando V. Díez Sanz, bajo cuya dirección he realizado esta tesis doctoral, por su ayuda y apoyo durante todo el proceso de elaboración del mismo.

A lo Doctor D. Salvador Ordoñez, director también de la presente tesis, por la infinidad de sabios consejos que me ha prestado durante todos estos años, por su dedicación, ayuda y orientación que tanto han ayudado al largo camino del desarrollo de esta tesis doctoral.

Al Doctor D. Pablo Marín por su gran ayuda y por todo lo que he aprendido a su lado durante la realización de esta tesis.

Al Doctor D. Aurelio Vega Granda, por la ayuda prestada en mis primeros pasos en el departamento con el proyecto de Arcelor.

A los Doctores D. Eva Díaz y D. Herminio Sánchez miembros del Grupo de Catálisis, Reactores y Control del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, junto con mis compañeros de grupo, por echarme una mano siempre que lo he necesitado y por los buenos momentos que he pasado con ellos.

A todos los compañer@s de la sala de becarios, que durante todos estos años se han ganado un gran hueco en mi corazón, que además será difícil reemplazar, no hay compañer@s igual. Junto a ellos he pasado momentos irrepetibles, de risa y complicidad, además de la ayuda que me ha ofrecido siempre que la he necesitado. Gracias chic@s.

A todos mis amigos los “rocktogenarios”, con quien tan buenos momentos he pasado durante estos más de quince años de risas y más risas, de salidas nocturnas, de campings y otras mil aventuras, gracias por todos esos momentos irrepetibles.

A Andrea y a Marta, porque formáis parte de mi vida desde siempre, y mi vida también es la investigación, por ello aunque no entendáis mucho de “eso” a lo que me dedico, también tenéis un sitio en este espacio, que el paso del tiempo no rompa estos bonitos lazos de amistad, que duran tantos años.

A Rita, por estar siempre ahí cuando la he necesitado, y por todo lo que me ha enseñado, por su amistad, y porque primero ha sido compañera de estudios, amiga, compañera de trabajo y ahora ya forma parte de mí, y de los míos.

A mis tíos, por haberme dado un primo precioso, Antón.

A Nahuel, mi hermano, porque es un luchador nato, porque confió en sí mismo más que nadie y porque todo su esfuerzo y vocación le harán catapultarse hacia lo más alto, la felicidad de amar su trabajo.

A mi madre porque espero que algún día mi hija sienta al menos, la mitad de amor que yo siento por ella, por su apoyo, sacrificio, amor, simpatía y alegría que lo llenan todo, gracias mamá.

A Dani, porque sin él esta tesis no hubiese sido posible, porque él es mi otra mitad, por su cariño, su alegría, su amistad, su amor, por ser mi compañero, y haberme dado el mayor regalo de mi vida, nuestra hija, Ceide.

A Ceide, mi manzanita, mi tesoro, mi princesa, mi verdadero gran proyecto que hace que cada día, cada pequeño descubrimiento, se convierta en algo insuperable, te quiero.

A todos aquellos que han hecho posible que hoy haya llegado hasta aquí, incluso los que ya nos están entre nosotros y un día fueron parte importante de mi vida. A vosotros también, abuelos.

ÍNDICE

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABLAS.....	XXI
1. ENERGÍAS RENOVABLES COMO FUENTE DE HIDROCARBUROS: BIOMASA...	1
1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL.....	3
1.2. POLÍTICA Y LEGISLACIÓN EN MATERIA DE ENERGÍAS RENOVABLES.....	5
1.3. ENERGÍAS RENOVABLES: DEFINICIÓN DE BIOMASA.....	8
1.4. TIPOS DE BIOMASA Y CLASIFICACIÓN.....	10
1.5. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA.....	12
1.6. TÉCNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA.....	15
1.6.1. Biocombustibles de primera generación.....	15
1.6.2. Biocombustibles de segunda generación.....	17
1.7. CONVERSIÓN DE BIOMASA: PIRÓLISIS.....	21
1.7.1. Definición de pirólisis.....	21
1.7.2. Tipos de procesos de pirólisis.....	21
1.7.3. Composición del bioaceite de pirólisis o bioaceite.....	25
1.7.4. Características físico-químicas de los bioaceites o bio-oil para su uso como combustibles.....	26
2. REACCIONES DE HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE METAL PRECIOSO SOPORTADO.....	31
2.1. REFINO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS.....	33
2.1.1. Reformado con vapor.....	34
2.1.2. Refinado catalítico con zeolitas.....	34
2.1.3. Hidrotratamiento: hidrodeshoxigenación catalítica.....	35
2.2. HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA (HDO).....	36
2.2.1. El proceso catalítico, tipos de catalizadores y reactores.....	37
2.2.2. Hidrodeshoxigenación catalítica HDO con catalizadores de hidrotratamiento.....	42
2.2.3. Hidrodeshoxigenación catalítica HDO con catalizadores de metales preciosos.....	44
2.3. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES.....	47
2.3.1. Envenenamiento.....	47
2.3.2. Sinterización.....	48
2.3.3. Ensuciamiento o deposición de carbón.....	49

3. OBJETIVOS.....	51
3.1. CONTEXTO DE LA TESIS DOCTORAL.....	53
3.2. OBJETIVOS CONCRETOS DE LA TESIS DOCTORAL	54
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	57
4.1. MATERIALES.....	59
4.2. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS.....	61
4.2.1. Análisis cuantitativo: Cromatografía de gases con detector de ionización de llama.....	61
4.2.2. Análisis cualitativo: Cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas.....	65
4.3. CATALIZADORES.....	66
4.3.1. Catalizadores comerciales.....	66
4.3.2. Catalizadores preparados en el laboratorio.....	67
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	68
4.4.1. Determinación del área BET y del volumen de poro.....	68
4.4.2. Técnicas de reacción/adsorción a temperatura programada.....	71
4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	73
4.5. REACTOR DE LECHO FIJO ISOTÉRMICO.....	74
4.5.1. Dispositivo experimental.....	74
4.5.2. Procedimiento experimental.....	77
5. SELECCIÓN DE LA FASE ACTIVA EN LAS REACCIONES DE HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA.....	81
5.1. ESTUDIO PRELIMINAR POR REACCIÓN HOMOGÉNEA Y DEL EFECTO CATALÍTICO DEL REACTOR SOBRE LA CONVERSIÓN.....	83
5.2. DETERMINACIÓN DE POSIBLES EFECTOS DE TRANSPORTE, TÉRMICOS Y DE FLUJO EN LAS REACCIONES DE HDO.....	85
5.2.1. Cálculo de las propiedades físicas del sistema, de la distribución de fases y de las propiedades de transporte.....	86
5.2.2. Cálculo de las limitaciones a la transferencia de materia y a la transmisión de calor.....	88
5.2.3. Determinación de la influencia de los fenómenos de flujo.....	93
5.3. HDO DE ALCOHOL BENCÍLICO CON CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO.....	96
5.3.1. Estudio de la estabilidad del alcohol bencílico con metales preciosos soportados.....	96
5.3.2. Caracterización de los catalizadores empleados.....	106
5.3.3. Influencia del soporte del catalizador.....	117
5.3.4. Caracterización de los catalizadores empleados.....	120
5.3.5. Influencia de la masa de catalizador del catalizador de platino soportado sobre alúmina.....	124
5.3.6. Modelización cinética de la HDO de alcohol bencílico con catalizadores de platino soportados sobre alúmina.....	127
5.4. HDO DE ACETOFENONA CON CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO.....	134

5.4.1.	Estudio de la estabilidad de acetofenona con metales preciosos soportados.....	134
5.4.2.	Caracterización de los catalizadores empleados.....	143
5.4.3.	Influencia del soporte del catalizador.....	153
5.4.4.	Caracterización de los catalizadores empleados.....	156
5.5.	COMPARACIÓN HDO ALCOHOL BENCÍLICO Y ACETOFENONA.....	160
6.	HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ACETOFENONA.....	163
6.1.	INTRODUCCIÓN.....	165
6.2.	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE H₂.....	165
6.2.1.	Caracterización de los catalizadores.....	173
6.3.	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN	176
6.3.1.	Influencia de la temperatura a 5 bar.....	176
6.3.2.	Influencia de la temperatura a 10 bar.....	188
6.4.	INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR	197
6.5.	INFLUENCIA DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO.....	201
6.6.	REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR.....	207
6.6.1.	Regeneración del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a una temperatura de calcinación de 600 °C.....	208
6.6.2.	Regeneración del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a una temperatura de calcinación de 500 °C	210
6.7.	INFLUENCIA DEL TIPO DE SOPORTE.....	214
6.8.	ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ACETOFENONA EN N-HEPTANO CON PLATINO SOPORTADO.....	223
6.8.1.	Modelización cinética de la hidrodeseoxigenación de acetofenona en n-heptano con Pt/Al ₂ O ₃	223
6.8.2.	Modelización cinética de la hidrodeseoxigenación de acetofenona en n-heptano con Pt/C.....	232
7.	HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON CATALIZADORES DE PALADIO Y PLATINO SOPORTADOS.....	239
7.1.	INTRODUCCIÓN.....	241
7.2.	REACCIONES HDO DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADO SOBRE ALÚMINA.....	242
7.2.1.	HDO de benzaldehído en n-heptano. Influencia de la temperatura.....	242
7.2.2.	HDO de acetato de fenilo en n-heptano.....	248
7.2.3.	Reactividad del catalizador de paladio sobre distintos grupos funcionales oxigenados.....	252
7.3.	REACCIONES HDO DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE ALÚMINA	261
7.3.1.	Estudios de desactivación en la HDO de benzaldehído, acetato de fenilo y anisol.....	262
7.3.2.	Reactividad del catalizador de platino sobre distintos grupos funcionales oxigenados.....	273
7.4.	ESTUDIOS CINÉTICOS CON CATALIZADORES DE PALADIO Y PLATINO SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA	280

7.4.1.	Modelización cinética de la hidrogenación de benzaldehído en n-heptano sobre Pd/Al ₂ O ₃	280
7.4.2.	Modelización cinética de la hidrogenación de benzaldehído en metilciclohexano sobre Pt/Al ₂ O ₃	284
7.4.3.	Modelización cinética de la hidrogenación de acetato de fenilo en n-heptano sobre Pt/Al ₂ O ₃	287
8.	CONCLUSIONES	293
9.	BIBLIOGRAFÍA	299
	APÉNDICES	311

RESUMEN

En los últimos años, el encarecimiento de los recursos energéticos y el problema del cambio climático han dado lugar a la búsqueda de fuentes de energía alternativas a las utilizadas tradicionalmente. La biomasa se presenta como una alternativa limpia, con la ventaja adicional de ser accesible y aprovechable en diferentes entornos geográficos a nivel mundial. Sin embargo, para poder usar la biomasa en motores de combustión es preciso someterla a un proceso de transformación química, que generalmente consta de dos etapas: pirólisis y refino.

El aceite líquido obtenido en la pirólisis está formado por una mezcla compleja de hidrocarburos, pero con una concentración demasiado elevada de compuesto oxigenados, por lo que se debe someter a un proceso de refino.

En esta tesis, se ha estudiado el proceso de hidrogenación catalítica de diferentes compuestos derivados del aceite de pirólisis de biomasa en un reactor de lecho fijo. Este proceso se basa en hacer reaccionar estos compuestos organooxigenados con hidrógeno para la obtención de los correspondientes hidrocarburos no oxigenados y agua.

Para realizar un estudio preliminar del proceso se seleccionaron dos compuestos aromáticos oxigenados: alcohol bencílico y acetofenona. Estos dos compuestos modelo se encuentran en el aceite de pirólisis de biomasa. En primer lugar, se ha realizado un programa experimental para seleccionar el catalizador más adecuado para el proceso, estudiando la actividad y desactivación de diferentes catalizadores de metal precioso (Pd, Pt, Ru y Rh) y con dos tipos de soporte (alúmina y carbón activo). Previamente, se demostró la ausencia de efectos difusionales, térmicos y de transporte en el lecho catalítico. Los catalizadores de rodio y rutenio soportados sobre alúmina resultaron ineficaces para la hidrogenación tanto del alcohol bencílico como de la acetofenona. El paladio y el platino tuvieron un comportamiento más favorable, siendo éste último, el platino, el único catalizador que logró mantener estable su actividad catalítica con ambos compuestos aromáticos. El tipo de soporte (carbón activo o alúmina) no parece jugar un papel relevante en la desactivación del catalizador. Las principales causas de desactivación se atribuyeron a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie activa del catalizador, aunque también se observó cierta sinterización, si bien ésta no justifica la fuerte desactivación observada. Además, el tipo de depósitos carbonosos formados sobre el

catalizador de paladio difiere del tipo de coque responsable de la desactivación del resto de catalizadores. Se estudió la cinética de reacción de la HDO de alcohol bencílico con el catalizador de platino soportado sobre alúmina, ajustándose a una cinética de primer orden en la concentración de compuesto oxigenado.

Los mejores resultados de HDO se obtuvieron con el catalizador de platino a 5 bar y 325°C, por ello, se decidió estudiar en profundidad las variables que afectan a la desactivación de este catalizador, seleccionando la acetofenona como compuesto modelo, ya que la desactivación de catalizadores es una de las causas que determinan la aplicabilidad del proceso a escala industrial. Por todo ello, se estudió sistemáticamente la influencia de la presión, temperatura, pretratamiento del catalizador, y caudal de hidrógeno en la desactivación de catalizadores de platino soportados sobre alúmina empleados en la hidrogenación de acetofenona en n-heptano. La operación a altas presiones (10-15 bar) dio lugar a una mejora en la estabilidad del catalizador de Pt/Al₂O₃. Sin embargo, altas temperaturas 375°C provocaron sobre el catalizador de Pt/Al₂O₃ una desactivación más rápida. El pretratamiento del catalizador de Pt con una corriente de H₂ durante 8 horas logró mejorar la estabilidad del catalizador a 10 bar y 375°C. Estas son las variables que más pueden afectar al proceso y se estudiaron las posibles causas de desactivación, tales como formación de depósitos carbonosos (mediante el análisis morfológico de los catalizadores mediante porosimetría de fisisorción de nitrógeno o la oxidación a temperatura programada) o sinterización (mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)). La caracterización de los catalizadores permitió justificar la desactivación de los mismos por la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, pero no siendo la única causa de desactivación, ya que se comprobó también que se produjo cierta sinterización de la fase activa tras la reacción. Gracias al método de regeneración propuesto para recuperar la actividad catalítica del catalizador, se consiguió eliminar el coque depositado mediante la calcinación del catalizador a 600°C, lo que permitió al catalizador recuperar su actividad catalítica inicial. Además se decidió estudiar la influencia del soporte (sílice, óxido de titanio, alúmina y carbón activo) sobre la actividad catalítica del catalizador de Pt, obteniéndose para el soporte de carbón activo resultados muy favorables, que permitieron realizar varios estudios cinéticos a diferentes temperaturas de reacción.

En función de los anteriores resultados se decidió ampliar el estudio con los catalizadores de platino y paladio a otros compuestos aromáticos oxigenados, como el benzaldehído, acetato de fenilo y anisol. Se comprobó así, la afinidad tanto del paladio como del platino para la hidrogenación de los distintos grupos funcionales, o bien para la alquilación, desoxigenación

directa o demetilación en función del enlace químico estudiado. Se realizaron estudios cinéticos para el benzaldehído con los catalizadores de Pd y Pt soportados sobre alúmina, y para el acetato de fenilo únicamente con el Pt soportado sobre alúmina, ajustándose en todos los casos los mecanismos propuestos a cinéticas de primer orden de forma satisfactoria.

ABSTRACT

Research about alternative fuels is currently very active because of the increasing prices of fossil fuel resources and the global climate change concerns. Biomass can be considered as a clean and economic energy resource widely available in the world. Nevertheless, chemical transformations, typically a two-step process (pyrolysis and refining) is required in order to use biomass derivatives as fuels.

The oil obtained from biomass pyrolysis consists of a complex mixture of hydrocarbons (both aromatic and aliphatic) with too high O/C atomic ratios. This is why a refining step is required.

In this Thesis, a catalytic hydrodeoxygenation (HDO) process of biomass-derived products has been studied in a fixed-bed reactor. Specifically, this PhD is focused on the HDO of aromatic compounds, present at high concentrations in pyrolysis bio-oils. In hydrodeoxygenation, the oxygenated compounds react with hydrogen, producing the corresponding oxygen-free hydrocarbons and water.

Benzyl alcohol and acetophenone, two compounds commonly found in pyrolysis oils, have been selected to perform a preliminary study of the process. First, catalyst activity and deactivation were studied for precious metal supported catalysts (Pd, Pt, Ru and Rh, supported on alumina, and Pd supported on activated carbon) in order to determine the most appropriate catalyst for this reaction. Previously, the absence of heat and transport diffusional effects in the fixed-bed reactor has been theoretically demonstrated. Rhodium and ruthenium catalysts supported on alumina were ineffective for hydrodeoxygenation of benzyl alcohol and acetophenone. Palladium and platinum had better behaviour for HDO. Platinum is the only catalyst able to maintain stable catalytic activity with both aromatic compounds. The nature of the support (active carbon or alumina) does not seem to play an important role in catalyst deactivation. Deactivation is attributed to formation of carbonaceous deposits on the active surface of catalysts, although some sintering was also observed. The nature of carbonaceous deposits formed on the palladium catalyst surface is different than the coke deposited over the

other catalysts. Finally, kinetic of benzyl alcohol with platinum catalyst has been successfully fit to a first-order kinetics.

The best HDO results have been obtained at 5 bar and 325°C for acetophenone with platinum catalyst. Thus, the influence of operation parameters on catalyst deactivation have been widely studied, since catalyst deactivation is one of the most limiting points in the industrial application of these technologies. The influence of pressure, temperature, catalyst pretreatment and hydrogen flow was determined for the deactivation of Pt/Al₂O₃ catalyst in the hydrodeoxygenation of acetophenone in n-heptane. High pressures (10-15 bar) led to improved stability of Pt/Al₂O₃. However, high temperatures, over 375 °C, caused faster deactivation of Pt/Al₂O₃. Pretreatment of Pt catalyst with hydrogen for 8 hours improved catalyst stability. The possible causes of deactivation such as formation of carbonaceous deposits (determined by morphological analysis of catalysts through nitrogen physisorption porosimetry or temperature programmed oxidation) or sintering (determined by transmission electron microscopy (TEM)) were studied, trying to correlate these effects with operation parameters. Catalyst characterization showed that the formation of carbonaceous deposits over the catalyst was the main cause of the activity loss, although metal crystallite sintering was also observed at lower extent. The proposed regeneration method leads to a recovery of the catalyst activity after the reaction, coke deposits being eliminated by combustion in air at 600°C.

Additionally, the influence of catalyst support (silica, titanium oxide, active carbon and alumina) over the catalytic activity of platinum has been studied. Supported activated carbon obtained the best results, so, various kinetics studies for different temperatures have been performed.

Considering the previous results, platinum and palladium catalysts with another oxygenated compounds commonly found in pyrolysis oil (benzaldehyde, anisole and phenylacetate) have been investigated. It was shown the different affinity for platinum and palladium hydrogenation, alkylation, direct deoxygenation, or demethylation, depending on the chemical bond studied. Furthermore, the kinetics of the hydrodeoxygenation of benzaldehyde on Pt and Pd supported on alumina, and phenylacetate on Pt supported on alumina were studied, proposing reaction networks of first-order elemental reactions for fitting the data.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Reservas de combustibles fósiles y su localización geográfica.....	3
Figura 1.2	Participación de las Energías Renovables en el balance de Energía Primaria a nivel mundial en el año 2012.....	4
Figura 1.3	Participación de la biomasa en el balance de Energía Primaria y en la producción de Energía eléctrica en España.....	7
Figura 1.4	Generación de biomasa.....	11
Figura 1.5	Estructura química de la celulosa.....	13
Figura 1.6	Estructura química de la hemicelulosa.....	13
Figura 1.7	Estructura química de la lignina.....	14
Figura 1.8	Esquema de obtención del biodiesel.....	16
Figura 1.9	Esquema de obtención del bioetanol.....	17
Figura 1.10	Principales procesos termoquímicos para la obtención de biocombustibles de segunda generación.....	18
Figura 1.11	Procesos de gasificación de biomasa más importantes a nivel industrial..	20
Figura 1.12	Diagrama de flujo del proceso de pirolisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado.....	24
Figura 2.1	Técnicas de refinamiento de bio-oil mediante métodos catalíticos.....	33
Figura 4.1	Detector de ionización de llama (FID) (Hewlett-Packard Company).....	62
Figura 4.2	Dispositivo general de un cromatógrafo de gases.....	62
Figura 4.3	Cromatógrafo de gases shimadzu GC-17 ^a	63
Figura 4.4	Equipo empleado para la fisisorción de nitrógeno.....	70
Figura 4.5	Equipo empleado para la realización de los experimentos de TPO.....	72
Figura 4.6	Diagrama de flujo del equipo experimental.....	74
Figura 4.7	Vista del horno eléctrico abierto y reactor.....	75
Figura 4.8	Esquema del dispositivo experimental.....	76

Figura 4.9	Esquema de la posición de las válvulas para presurizar el sistema.....	78
Figura 5.1	Curva de conversión HDO benzaldehído en MCH a 325°C y 5 bar sin catalizador.....	83
Figura 5.2	Comparación valores de conversión de MCH a 325°C y 5 bar, sin catalizador (círculo azul) y con catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ (triángulo rojo).....	84
Figura 5.3	Comparación valores de conversión de n-heptano a 325°C y 5 bar, sin catalizador (círculo azul) y con catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ (triángulo rojo).....	85
Figura 5.4	Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pd/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído).....	98
Figura 5.5	Curvas de conversión de alcohol bencílico con Ru/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído).....	99
Figura 5.6	Curvas de conversión de alcohol bencílico con Rh/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído).....	100
Figura 5.7	Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído).....	101
Figura 5.8	Comparación de las curvas de desactivación de los cuatro catalizadores empleados con alcohol bencílico a T=325°C y 5 bar.....	102
Figura 5.9	Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos frescos con alcohol bencílico, T=325°C y P=5bar.....	105
Figura 5.10	Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos usados con alcohol bencílico T=325°C y P=5bar.....	105
Figura 5.11	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pd/Al ₂ O ₃ con alcohol bencílico.....	106
Figura 5.12	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Ru/Al ₂ O ₃ con alcohol bencílico.....	107
Figura 5.13	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Rh/Al ₂ O ₃ con alcohol bencílico.....	107
Figura 5.14	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al ₂ O ₃ con alcohol bencílico.....	107
Figura 5.15	Gráfica de relación de X ₆₀ /X ₀ frente a disminución de área BET (%) del Pd, Pt, Rh y Ru.....	109
Figura 5.16	Comparación de la señal de CO ₂ para los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃ en las reacciones con alcohol bencílico.....	111

Figura 5.17	Gráfica de relación de X_{60}/X_0 frente al área del pico de CO_2 del Pd, Pt, Rh y Ru.....	112
Figura 5.18	Representación gráfica del área del pico de CO_2 frente al área BET del Pd, Pt, Rh y Ru.....	112
Figura 5.19	Fotografías TEM de los catalizadores frescos soportados sobre alúmina, a) Pd, b) Pt, Rh c) y d) Ru.....	113
Figura 5.20	Fotografías TEM de los catalizadores usados en la reacción de HDO con alcohol bencílico, a) Pd, b) Pt, Rh c) y d) Ru.....	114
Figura 5.21	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de paladio fresco y usado tras la reacción de HDO con alcohol bencílico.....	115
Figura 5.22	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de platino fresco y usado tras la reacción de HDO con alcohol bencílico.....	116
Figura 5.23	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de platino fresco y usado tras la reacción de HDO con alcohol bencílico.....	116
Figura 5.24	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de rutenio fresco y usado tras la reacción de HDO con alcohol bencílico.....	116
Figura 5.25	Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pd/C a $T=325^\circ\text{C}$ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo ($T = \text{tolueno}$, BZ = benzaldehído, B = benceno).....	118
Figura 5.26	Curvas de desactivación de alcohol bencílico con Pd/ Al_2O_3 y Pd/C a $T=325^\circ\text{C}$	119
Figura 5.27	Rendimiento del catalizador de Pd/ Al_2O_3 y Pd/C fresco y usado.....	120
Figura 5.28	Isotermas de adsorción del catalizador de Pd/C fresco y usado con alcohol bencílico.....	121
Figura 5.29	Perfiles TPO para el catalizador de Pd/C usado, HDO alcohol bencílico.....	122
Figura 5.30	Perfil TPO para el catalizador de Pd/C fresco.....	123
Figura 5.31	Comparación de la señal de CO_2 para el catalizador de Pd/ Al_2O_3 y Pd/C usados.....	123
Figura 5.32	Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pt/ Al_2O_3 a $T=325^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=0.125\text{g}$ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo ($T = \text{tolueno}$, BZ = benzaldehído, B = benceno).....	125
Figura 5.33	Comparación de las curvas de desactivación de platino alúmina con diferente masa de catalizador.....	126
Figura 5.34	Mecanismo de reacción del alcohol bencílico en MCH (Vannice y Poondi, 1997).....	129

Figura 5.35	Comparación gráfica de los resultados reales y los obtenidos por el modelo propuesto para el alcohol bencílico en MCH (B=alcohol bencílico, C=tolueno, D=benceno).....	133
Figura 5.36	Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del alcohol bencílico en MCH.....	134
Figura 5.37	Curvas de conversión de acetofenona con Pd/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, E = estireno).....	136
Figura 5.38	Curvas de conversión de acetofenona con Ru/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, E = estireno, T = tolueno).....	137
Figura 5.39	Curvas de conversión de acetofenona con Rh/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, E = estireno, T = tolueno).....	138
Figura 5.40	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, E = estireno).....	139
Figura 5.41	Comparación de las curvas de desactivación de los cuatro catalizadores empleados con acetofenona a T=325°C y 5 bar.....	140
Figura 5.42	Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos frescos con acetofenona.....	141
Figura 5.43	Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos usados con acetofenona.....	142
Figura 5.44	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pd/Al ₂ O ₃ con acetofenona.....	143
Figura 5.45	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Ru/Al ₂ O ₃ con acetofenona.....	143
Figura 5.46	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Rh/Al ₂ O ₃ con acetofenona.....	144
Figura 5.47	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al ₂ O ₃ con acetofenona.....	144
Figura 5.48	Área superficial (método BET) de los catalizadores frescos y usados de Pd/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃ con acetofenona en n-heptano.....	145
Figura 5.49	Volumen de mesoporos (método BJH) de los catalizadores frescos y usados de Pd/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃ con acetofenona en n-heptano.....	146

Figura 5.50	Gráfica de relación de x_{60}/x_0 frente a la disminución de área BET del Pd, Pt, Rh y Ru.....	146
Figura 5.51	Comparación de la señal de CO ₂ para los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃ en las reacciones con acetofenona.....	148
Figura 5.52	Gráfica de relación de x_{60}/x_0 frente al área del pico de CO ₂ del Pd, Pt, Rh y Ru.....	149
Figura 5.53	Representación gráfica del área del pico de CO ₂ frente al área BET del Pd, Pt, Rh y Ru.....	150
Figura 5.54	Fotografías TEM de los catalizadores usados en la reacción de HDO con acetofenona, a) Pd, b) Pt, Rh c) y d) Ru.....	151
Figura 5.55	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de paladio fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona.....	152
Figura 5.56	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de platino fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona.....	152
Figura 5.57	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de rodio fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona.....	152
Figura 5.58	Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de rutenio fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona.....	153
Figura 5.59	Curvas de conversión de acetofenona con Pd/C a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, B = benceno).....	154
Figura 5.60	Curvas de desactivación de acetofenona con Pd/Al ₂ O ₃ y Pd/C a T=325°C...	155
Figura 5.61	Rendimiento del catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ y Pd/C fresco y usado.....	156
Figura 5.62	Isotermas de adsorción del catalizador de Pd/C fresco y usado con acetofenona.....	157
Figura 5.63	Comparación de la señal de CO ₂ para el catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ y Pd/C usados.....	158
Figura 5.64	Diagrama de Van Krevelen para el alcohol bencílico (AB).....	160
Figura 5.65	Diagrama de Van Krevelen para la acetofenona (AF).....	161
Figura 5.66	Diagrama de Van Krevelen para el Pt/Al ₂ O ₃	162
Figura 6.1	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 10 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benceno, T=tolueno, ECH=etilciclohexano, EB = etilbenceno).....	166
Figura 6.2	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 15 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benceno, T=tolueno, ECH=etilciclohexano, EB = etilbenceno).....	168

Figura 6.3	Curvas de desactivación de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5, 10 y 15 bar.....	169
Figura 6.4	Curvas de selectividad de etilbenceno con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5, 10 y 15 bar.....	169
Figura 6.5	Rendimiento del catalizador usado de Pt/Al ₂ O ₃ en función de la presión de operación (representados; EB y ES en el eje principal, B, T y ECH en el eje secundario).....	170
Figura 6.6	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 325°C y 5 bar (representados en el eje principal: EB = etilbenceno y en el eje secundario: B = benceno, T = tolueno).....	171
Figura 6.7	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 325°C y 10 bar (representados en el eje principal: EB = etilbenceno y en el eje secundario: B = benceno, T = tolueno, y ECH = etilciclohexano).....	171
Figura 6.8	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 325°C y 15 bar (representados en el eje principal: EB = etilbenceno y en el eje secundario: B = benceno, T = tolueno, y ECH = etilciclohexano).....	172
Figura 6.9	Isotermas de adsorción del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ fresco y usado con acetofenona a 10 bar.....	173
Figura 6.10	Isotermas de adsorción del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ fresco y usado con acetofenona a 15 bar.....	174
Figura 6.11	Comparación de la señal de CO ₂ para el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ en HDO acetofenona a 5, 10 y 15 bar.....	175
Figura 6.12	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 5 bar y 275°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno, CHMC=ciclohexilmetilcetona).....	177
Figura 6.13	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 5 bar y 325°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	178
Figura 6.14	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 5 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	179
Figura 6.15	Influencia de la temperatura sobre la conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 5 bar.....	180
Figura 6.16	Evolución de la conversión de acetofenona a tiempo cero y la constante de desactivación en función de la temperatura con el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃	181

Figura 6.17	Representación gráfica de Arrhenius para la variación de la constante de desactivación a 5 bar del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ con la temperatura (K)....	181
Figura 6.18	Rendimiento en función de la temperatura del catalizador fresco de Pt/Al ₂ O ₃ a 5 bar (representados; EB en el eje principal, B, T, ECH, ES y CHMC en el eje secundario).....	182
Figura 6.19	Rendimiento en función de la temperatura del catalizador usado de pt/al ₂ o ₃ a 5 bar (representados; EB y ES en el eje principal, B, T, ECH y CHMC en el eje secundario).....	182
Figura 6.20	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 275°C y 5 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno y CHMC = ciclohexilmetilcetona).....	183
Figura 6.21	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 325°C y 5 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno y B = benceno).....	184
Figura 6.22	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 375°C y 5 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno).....	184
Figura 6.23	Mecanismo global de reacción de la HDO de acetofenona.....	185
Figura 6.24	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al ₂ O ₃ con acetofenona a 5 bar y 275°C.....	186
Figura 6.25	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al ₂ O ₃ con acetofenona a 5 bar y 375 °C.....	186
Figura 6.26	Perfil TPO del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ usado a 5 bar y 275°C de acetofenona en n-heptano.....	187
Figura 6.27	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 275°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, ECH = etilciclohexano, EB = etilbenceno, CHMC = ciclohexilmetilcetona)...	189
Figura 6.28	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	190
Figura 6.29	Influencia de la temperatura sobre la conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar.....	191
Figura 6.30	Rendimiento en función de la temperatura del catalizador fresco de Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar (representados; EB en el eje principal, B, T, ECH, ES y CHMC en el eje secundario).....	192
Figura 6.31	Rendimiento en función de la temperatura del catalizador usado de Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar (representados; EB en el eje principal, B, T, ECH, ES y CHMC en el eje secundario).....	192

Figura 6.32	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 275°C y 10 bar (EB = etilbenceno, B = benceno, ECH = etilciclohexano y CHMC = ciclohexilmetilcetona).....	193
Figura 6.33	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 375°C y 10 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno).....	194
Figura 6.34	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al ₂ O ₃ con acetofenona a 10 bar y 275°C.....	195
Figura 6.35	Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al ₂ O ₃ con acetofenona a 10 bar 375 °C.....	195
Figura 6.36	Gráfica de relación de X ₆₀ /X ₀ frente a la disminución de área Bet del Pt a 10 bar, influencia de la temperatura.....	196
Figura 6.37	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C más pretratamiento con H ₂ de 8 horas y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	198
Figura 6.38	Influencia del pretratamiento del catalizador Pt/Al ₂ O ₃ sobre la conversión de acetofenona a 10 bar y 375°C.....	199
Figura 6.39	Influencia del postratamiento con H ₂ del catalizador Pt/Al ₂ O ₃ sobre la conversión de acetofenona a 10 bar y 375°C.....	200
Figura 6.40	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C con exceso del 11.25% de H ₂ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	202
Figura 6.41	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C con exceso del 22.5% de H ₂ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	203
Figura 6.42	Influencia del caudal de H ₂ sobre el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C.....	204
Figura 6.43	Influencia del caudal de hidrógeno sobre el rendimiento del catalizador fresco de Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario).....	205
Figura 6.44	Influencia del caudal de hidrógeno sobre el rendimiento del catalizador usado de Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario).....	205
Figura 6.45	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 375°C y 10 bar con un exceso del 11.25% de H ₂ (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno).....	206

Figura 6.46	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a 375°C y 10 bar con un exceso del 22.5% de H ₂ (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno).....	206
Figura 6.47	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ regenerado mediante calcinación a 600°C, a 10 bar y 375°C con exceso del 11.25% de H ₂ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno).....	209
Figura 6.48	Comparación del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ regenerado mediante calcinación a 600°C y el mismo catalizador sin regenerar.....	210
Figura 6.49	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno).....	211
Figura 6.50	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ regenerado mediante calcinación a 500°C, a 10 bar y 375°C con exceso del 22.5% de H ₂ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno).....	212
Figura 6.51	Comparación del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ regenerado mediante calcinación a 500°C y el mismo catalizador sin regenerar.....	213
Figura 6.52	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/TiO ₂ a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	215
Figura 6.53	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/SiO ₂ a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	216
Figura 6.54	Curvas de conversión de acetofenona con Pt/C a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno).....	217
Figura 6.55	Influencia del tipo de soporte del catalizador de Pt sobre la conversión de acetofenona a 10 bar y 375°C.....	218
Figura 6.56	Influencia del tipo de soporte sobre el rendimiento del catalizador fresco de Pt a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario).....	219
Figura 6.57	Influencia del tipo de soporte sobre el rendimiento del catalizador usado de Pt a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario).....	220
Figura 6.58	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/TiO ₂ a 375°C y 10 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno).....	220

Figura 6.59	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/SiO ₂ a 375°C y 10 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno).....	221
Figura 6.60	Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/C a 375°C y 10 bar con un exceso del 11.25% de H ₂ (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno).....	221
Figura 6.61	Reactividad de acetofenona por HDO, posibles vías de reacción.....	224
Figura 6.62	Mecanismo A de reacción de HDO de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 275°C y 10 bar.....	224
Figura 6.63	Mecanismo B de reacción de HDO de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 275°C y 10 bar.....	225
Figura 6.64	Reactividad del grupo carbonilo de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 375°C y 10 bar.....	226
Figura 6.65	Mecanismo de reacción de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 375°C y 10 bar.....	226
Figura 6.66	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 275°C y 10 bar, mecanismo tipo B, (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = etilciclohexano, D = ciclohexilmetilcetona).....	229
Figura 6.67	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los calculados por el modelo propuesto para la acetofenona a 375°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = estireno).....	230
Figura 6.68	Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo B, acetofenona 275°C y 10 bar y para 375°C.....	231
Figura 6.69	Mecanismo de reacción de HDO de acetofenona con Pt/C a 260°C y 275°C y 10 bar.....	233
Figura 6.70	Mecanismo de reacción de HDO de acetofenona con Pt/C a 290°C y 10 bar.....	233
Figura 6.71	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 260°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = etilciclohexano y D = ciclohexilmetilcetona).....	235
Figura 6.72	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 275°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = etilciclohexano y D = ciclohexilmetilcetona).....	236
Figura 6.73	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 290°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno y D = ciclohexilmetilcetona).....	237

Figura 6.74	Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada a 260, 275 y 290°C y 10 bar con acetofenona y Pt/C.....	238
Figura 7.1	Curvas de conversión de benzaldehído con Pd/Al ₂ O ₃ a T=325°C y P=5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (T = tolueno, AB = alcohol bencílico, B = benceno).....	243
Figura 7.2	Curvas de conversión de benzaldehído con Pd/Al ₂ O ₃ a t=325°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (t = tolueno, ab = alcohol bencílico, b = benceno).....	244
Figura 7.3	Curvas de conversión de benzaldehído con Pd/Al ₂ O ₃ a T=275°C y T=325°C	245
Figura 7.4	Rendimiento del catalizador Pd/Al ₂ O ₃ a T=275°C y T=325°C, fresco y usado a 50 horas.....	245
Figura 7.5	Isotermas de adsorción del catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ usado a T=275°C y T=325°C.....	246
Figura 7.6	Comparación de perfiles TPO para el catalizador de paladio alúmina usado en la reacción de benzaldehído a T=275°C y T=325°C.....	247
Figura 7.7	Curvas de conversión de acetato de fenilo con Pd/Al ₂ O ₃ a T=325°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (T = tolueno, F = Fenol).....	249
Figura 7.8	Curvas de conversión de benzaldehído y acetato de fenilo con Pd/Al ₂ O ₃ a T=325°C y P=5 bar.....	250
Figura 7.9	Isoterma de adsorción del catalizador usado de Pd/Al ₂ O ₃ en la HDO de acetato de fenilo a T=325°C.....	250
Figura 7.10	Comparación de la señal de CO ₂ para el catalizador de Pd/Al ₂ O ₃ en las reacciones de HDO con benzaldehído y acetato de fenilo.....	251
Figura 7.11	Comparación de las curvas de desactivación de acetato de fenilo, benzaldehído, alcohol bencílico y acetofenona con Pd/Al ₂ O ₃ a T=325°C y P=5 bar.....	253
Figura 7.12	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de benzaldehído a 325°C y 5 bar de Pd/Al ₂ O ₃ (T = tolueno, B = benceno y AB = alcohol bencílico).....	254
Figura 7.13	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de benzaldehído a 275°C y 5 bar de Pd/Al ₂ O ₃ (T = tolueno, B = benceno y AB = alcohol bencílico).....	255
Figura 7.14	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de alcohol bencílico a 325°C y 5 bar de Pd/Al ₂ O ₃ (T = tolueno, B = benceno y BZ = benzaldehído).....	255

Figura 7.15	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetofenona a 325°C y 5 bar de Pd/Al ₂ O ₃ (EB = etilbenceno y E = estireno)	256
Figura 7.16	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetato de fenilo a 325°C y 5 bar de Pd/Al ₂ O ₃ (T = tolueno y F = fenol).....	258
Figura 7.17	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de alcohol bencílico a 325°C y 5 bar de Pd/C (B = benceno, T = tolueno y BZ = benzaldehído).....	259
Figura 7.18	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetofenona a 325°C y 5 bar de Pd/C (EB = etilbenceno y E = estireno).....	260
Figura 7.19	Curvas de conversión de benzaldehído con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (T = tolueno, AB = alcohol bencílico, B = benceno).....	263
Figura 7.20	Curvas de conversión de acetato de fenilo con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=Benceno, F=Fenol).....	264
Figura 7.21	Curvas de conversión de anisol con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benceno, T=tolueno, F=fenol, C=cresol).....	265
Figura 7.22	Mecanismo teórico de reacción global del anisol.....	266
Figura 7.23	Mecanismo de reacción propuesto para la HDO de anisol con Pt/Al ₂ O ₃	267
Figura 7.24	Comparación de las curvas de desactivación de benzaldehído, anisol y acetato de fenilo con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y P=5 bar.....	268
Figura 7.25	Isotermas de adsorción del catalizador usado de Pt/Al ₂ O ₃ en las HDO de benzaldehído, anisol y acetato de fenilo a T=325°C.....	269
Figura 7.26	Gráfica de relación de X _f /X ₀ frente al área BET del Pt/Al ₂ O ₃ a 325°C, influencia de la naturaleza del compuesto oxigenado.....	270
Figura 7.27	Comparación de la señal de CO ₂ para el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ en las reacciones de HDO con benzaldehído, anisol y acetato de fenilo.....	271
Figura 7.28	Comparación de la señal de CO ₂ para el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ en las reacciones de HDO con anisol y acetato de fenilo.....	271
Figura 7.29	Gráfica de relación de X _f /X ₀ frente al área del pico de CO ₂ del Pt para el acetato de fenilo, anisol y benzaldehído.....	272
Figura 7.30	Representación gráfica del área del pico de CO ₂ frente al área Bet del Pt para el acetato de fenilo, anisol y benzaldehído.....	273
Figura 7.31	Comparación de las curvas de desactivación de benzaldehído (BZ), anisol (AN), acetato de fenilo (ACF), alcohol bencílico (AB) y acetofenona (AC) con Pt/Al ₂ O ₃ a T=325°C y P=5 bar.....	274

Figura 7.32	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de benzaldehído a 325°C y 5 bar de Pt/Al ₂ O ₃ (B = benceno, T = tolueno y AB = alcohol bencílico).....	275
Figura 7.33	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de alcohol bencílico a 325°C y 5 bar de Pt/Al ₂ O ₃ (B = benceno, T = tolueno y BZ = benzaldehído).....	276
Figura 7.34	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetofenona a 325°C y 5 bar de Pt/Al ₂ O ₃ (B = benceno, EB = etilbenceno y E = estireno).....	277
Figura 7.35	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetato de fenilo a 325°C y 5 bar de Pt/Al ₂ O ₃ (B = benceno, T = tolueno y F = fenol)....	278
Figura 7.36	Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de anisol a 325°C y 5 bar de Pt/Al ₂ O ₃ (B = benceno, T = tolueno, F = fenol y C = cresol)	279
Figura 7.37	Mecanismo de reacción del benzaldehído en n-heptano.....	280
Figura 7.38	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para el benzaldehído en n-heptano a 325°C y 5 bar (A=benzaldehído, B=alcohol bencílico, C=tolueno, D=benceno).....	282
Figura 7.39	Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del benzaldehído en n-heptano.....	283
Figura 7.40	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para el benzaldehído en MCH a 325°C y 5 bar (A=benzaldehído, B=alcohol bencílico, C=tolueno, D=benceno).....	286
Figura 7.41	Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del benzaldehído en MCH.....	287
Figura 7.42	Mecanismo de reacción de acetato de fenilo en n-heptano.....	287
Figura 7.43	Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para el acetato de fenilo en n-heptano a 325°C y 5 bar (A=acetato de fenilo, B=fenol, C=benceno).....	289
Figura 7.44	Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del acetato de fenilo en n-heptano.....	290

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Métodos de pirólisis, condiciones y productos.....	22
Tabla 1.2	Contenido relativo de los principales componentes orgánicos del bioaceite producido por <i>P. índico</i>	26
Tabla 1.3	Propiedades típicas del aceite de pirólisis y del crudo de petróleo.....	27
Tabla 2.1	Clasificación de los catalizadores más empleados en las reacciones de HDO.....	37
Tabla 2.2	Tipos de equipos de operación en las reacciones de HDO.....	41
Tabla 4.1	Estructura molecular de los reactivos empleados.....	59
Tabla 4.2	Propiedades de los reactivos empleados.....	60
Tabla 4.3	Propiedades de los disolventes empleados.....	60
Tabla 4.4	Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC-FID.....	64
Tabla 4.5	Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC-MS.....	66
Tabla 4.6	Catalizadores comerciales.....	67
Tabla 4.7	Características texturales de SiO ₂ y TiO ₂	67
Tabla 5.1	Valores de las propiedades físicas del sistema benzaldehído-H ₂ -MCH a 325°C y 5 bar.....	86
Tabla 5.2	Valores de volúmenes atómicos de difusión para la correlación FSG.....	87
Tabla 5.3	Valores de las constantes cinéticas HDO benzaldehído en metilciclohexano a 325°C y 5 bar.....	89
Tabla 5.4	Valores del número de Carberry para cada constante cinética obtenida experimentalmente.....	90
Tabla 5.5	Valores del número de Wheeler-Weisz para cada constante cinética.....	92
Tabla 5.6	Valores del factor de eficacia isotérmica y del módulo de thiele.....	92
Tabla 5.7	Datos constante de desactivación de las distintas fases activas y conversión a tiempo cero para la HDO del alcohol bencílico.....	104

Tabla 5.8	Área BET y volumen de poro de los catalizadores de reacción HDO con alcohol bencílico en metilciclohexano.....	108
Tabla 5.9	Área BET y volumen de poro de catalizadores de paladio en HDO con alcohol bencílico.....	121
Tabla 5.10	Condiciones de operación en el estudio cinético del alcohol bencílico en MCH.....	131
Tabla 5.11	Valores de las constantes cinéticas para la HDO del alcohol bencílico en MCH, $R^2=0.96$	133
Tabla 5.12	Parámetros texturales de los catalizadores de metal precioso soportados usados y frescos sobre alúmina en la HDO de acetofenona.....	145
Tabla 5.13	Características texturales de catalizadores de paladio en HDO con acetofenona.....	157
Tabla 6.1	Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ usados (influencia de la presión) y fresco en la HDO de acetofenona.....	174
Tabla 6.2	Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ usados (influencia de la temperatura a 5 bar) y fresco en la HDO de acetofenona.....	187
Tabla 6.3	Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ usados (influencia de la temperatura a 10 bar) y fresco en la HDO de acetofenona.....	196
Tabla 6.4	Condiciones de operación en el estudio cinético de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 275°C y 10 bar.....	228
Tabla 6.5	Condiciones de operación en el estudio cinético de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 375°C y 10 bar.....	228
Tabla 6.6	Valores de las constantes cinéticas para la HDO de acetofenona con Pt/Al ₂ O ₃ a 10 bar.....	231
Tabla 6.7	Valores de las constantes cinéticas para la HDO de acetofenona con Pt/C a 10 bar.....	238
Tabla 7.1	Estructuras moleculares de los compuestos estudiados.....	241
Tabla 7.2	Parámetros texturales de los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ usados (influencia de la temperatura) y fresco en la HDO de benzaldehído.....	247
Tabla 7.3	Parámetros texturales de los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ usados (influencia del compuesto oxigenado) y fresco.....	251
Tabla 7.4	Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ usados (influencia del compuesto oxigenado) y fresco.....	269
Tabla 7.5	Condiciones de operación en el estudio cinético de benzaldehído en n-heptano.....	282

Tabla 7.6	Valores de las constantes cinéticas para la HDO del benzaldehído en n-heptano, $R^2=0.9975$	284
Tabla 7.7	Condiciones de operación en el estudio cinético de benzaldehído en MCH	285
Tabla 7.8	Valores de las constantes cinéticas para la HDO del benzaldehído en MCH, $R^2=0.9923$	285
Tabla 7.9	Condiciones de operación en el estudio cinético de acetato de fenilo en n-heptano.....	288
Tabla 7.10	Valores de las constantes cinéticas para la HDO de acetato de fenilo en n-heptano, $R^2=0.9959$	290

1. ENERGÍAS RENOVABLES COMO FUENTE DE HIDROCARBUROS: BIOMASA

1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL.....	3
1.2. POLÍTICA Y LEGISLACIÓN EN MATERIA DE ENERGÍAS RENOVABLES.....	5
1.3. ENERGÍAS RENOVABLES: DEFINICIÓN DE BIOMASA.....	8
1.4. TIPOS DE BIOMASA Y CLASIFICACIÓN.....	10
1.5. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA.....	12
1.6. TÉCNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA.....	15
1.6.1. Biocombustibles de primera generación.....	15
1.6.2. Biocombustibles de segunda generación.....	17
1.7. CONVERSIÓN DE BIOMASA: PIRÓLISIS.....	21
1.7.1. Definición de pirólisis.....	21
1.7.2. Tipos de procesos de pirólisis.....	21
1.7.3. Composición del bioaceite de pirólisis o bioaceite.....	25
1.7.4. Características físico-químicas de los bioaceites o bio-oil para su uso como combustibles.....	26

1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL

La humanidad ha experimentado un cambio significativo en la segunda mitad del siglo XX en sus hábitos y costumbres, incrementando sensiblemente su demanda de energía, en paralelo a un significativo aumento de su población, que en 50 años se ha multiplicado por tres. Hoy en día se consumen 10000 millones de tep (toneladas equivalentes de petróleo)/año como energía primaria (Menéndez, 2006). La demanda de energía está aumentando continuamente debido al rápido aumento de la población y de la urbanización y las fuentes actuales de energía no son suficientes para superar las crecientes necesidades. Desde 1973, los recursos energéticos se han duplicado en los países desarrollados, pero la demanda sigue siendo mayor.

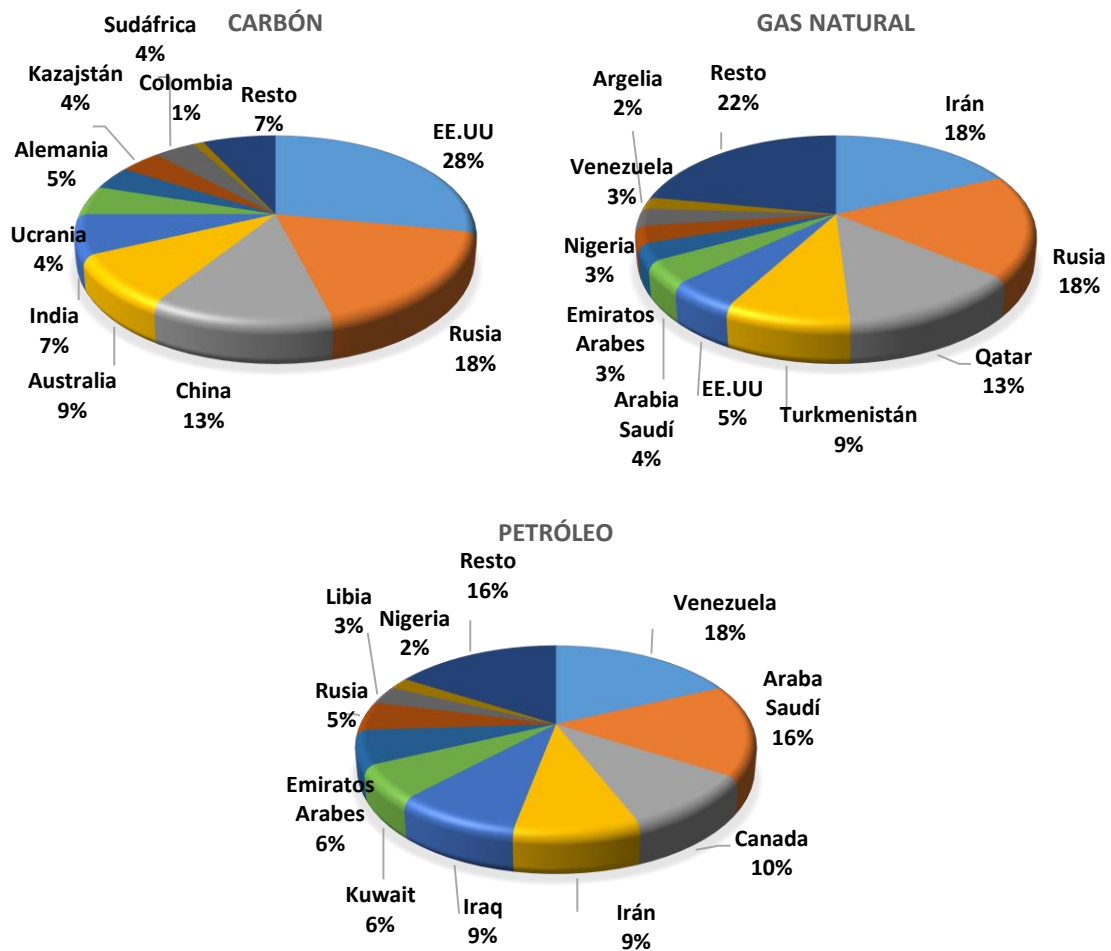


FIGURA 1.1: Reservas de combustibles fósiles y su localización geográfica (BP, 2014)

La demanda se cubre principalmente a partir de los recursos energéticos convencionales como el carbón, el petróleo y el gas natural. Algunas de estas fuentes podrían terminarse pronto. Así, la compañía petrolera BP ha publicado en enero de 2014 el "Statistical Review of World

Energy" donde se especifican las reservas de combustibles fósiles a nivel mundial existentes en 2014: 861 mil millones de toneladas de carbón, 187 billones de metros cúbicos de gas natural, y 1669 millones de barriles de crudo de petróleo. Estos números parecen ser enormes a simple vista, pero teniendo en cuenta el nivel actual de extracción de las reservas de carbón, estas se agotarían en 109 años, el último metro cúbico de gas natural se extraería en 2068, y para 2065 no habría reservas de petróleo.

Como se puede ver en la Figura 1.1, el carbón, a diferencia del gas natural, y sobre todo del petróleo (75% de las reservas, OPEP) se encuentra mucho más distribuido geográficamente, los otros dos se concentran más en países de Oriente Medio (BP, 2014).

Los procesos de obtención de energía a partir de estas fuentes provocan polución atmosférica, dando lugar a problemas como el calentamiento global o la lluvia ácida, entre otros. Por estos motivos, se está extendiendo el uso de fuentes de energía no convencionales como la energía eólica, solar, hidráulica y la biomasa, siendo esta última el objeto del presente trabajo (Goyal y cols., 2008).

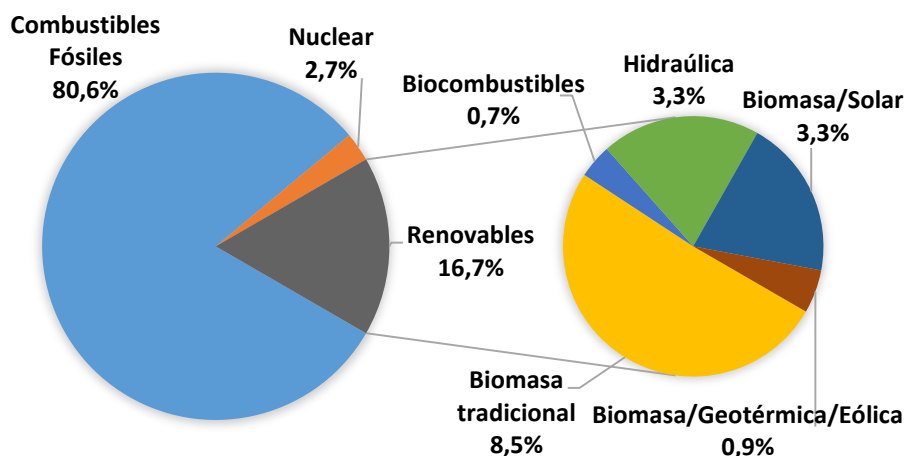


FIGURA 1.2: Participación de las Energías Renovables en el balance de Energía Primaria a nivel mundial en el año 2012 (Renewables, 2012)

En cuanto a la participación de las energías renovables en la producción de Energía Primaria, se puede ver en la Figura 1.2 que, a nivel mundial, representó en el año 2012 un 16.7%, por lo que se produjo un aumento de casi un 4% en este tipo de energías desde el año 2006. De este total, un 8.2 % aproximadamente provino de fuentes renovables de energía moderna: hidroeléctrica, eólica, solar, geotérmica, biocombustibles, y biomasa moderna (Renewables,

2012). La biomasa tradicional se utiliza principalmente para cocinar y calentar en las zonas rurales de los países en desarrollo, y podría ser considerada renovable, representando aproximadamente un 8.5 % de la energía final total. La energía hidroeléctrica representó alrededor del 3.3 % del consumo mundial de energía final, y el resto de las energías renovables modernas proporcionaron aproximadamente el 4,9 % del consumo de energía final en 2012, experimentando por tanto un gran crecimiento tanto en países desarrollados como en otros menos desarrollados.

En el caso de la UE, la dependencia respecto de las importaciones de combustibles va en aumento, y si no se consigue otorgar una mayor competitividad a la energía autóctona, en los próximos 20 o 30 años, un 70% de las necesidades energéticas de la Unión se satisfarán mediante productos importados (la mayoría de ellos procedentes de regiones políticamente muy inestables), frente al 50% actual. Las reservas están concentradas en unos pocos países. En el caso del gas natural, hoy en día, aproximadamente la mitad del consumo de la UE se satisface con gas procedente de sólo tres países (Rusia, Noruega y Argelia). De mantenerse la tendencia actual, las importaciones de gas aumentarían un 80% en los próximos 25 años.

Esta situación muestra que existe una necesidad de cambiar el modelo energético actual. Este cambio sólo será posible mediante importantes inversiones para sustituir las infraestructuras obsoletas, y aumentar la capacidad de producción de energía (Menéndez, 2006).

1.2. POLÍTICA Y LEGISLACIÓN EN MATERIA DE ENERGÍAS RENOVABLES

La evolución de los precios del petróleo y la distribución geográfica de las reservas de energía han condicionado las opciones energéticas de los países desarrollados desde hace más de tres décadas. De manera más reciente, las preocupaciones ambientales, junto con el intenso proceso de crecimiento de los países emergentes, han desencadenado un efecto inflacionario sobre las fuentes de energía primaria y la liberación del sector de la energía en Europa.

Desde principios de los años 90, la UE está inmersa en un ambicioso plan para ocupar el puesto de cabeza mundial respecto a las energías renovables, y así reducir la dependencia de las importaciones y aumentar la seguridad del abastecimiento. En la actualidad, el mercado de la energía renovable en la UE tiene un volumen de negocios anual de 15000 millones de euros (la mitad del mercado mundial). El aumento en el uso de las energías renovables puede tener

efectos positivos en lo que se refiere a la emisión de CO₂ y al empleo. Ahora bien, la cuota actual de las fuentes de energía renovables, respecto del total del consumo interior bruto de energía de la Unión Europea, es del 6%. La directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, 23 de abril de 2009 (2008/2009), sobre fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía y una cuota del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte (2009/28 2009) en el año 2020. En el año 2001, la UE acordó que la cuota de electricidad procedente de fuentes de energía renovable representaría el 21% del consumo comunitario en el año 2010. Además en el año 2003, se acordó que al menos el 5.75% de los combustibles líquidos en el sector transporte serían sustituidos por biocarburantes en el año 2011 (PER, 2010-2020).

Sin embargo si hablamos de España, la política energética tradicionalmente se ha caracterizado, de forma resumida, en los siguientes aspectos:

- **Un consumo energético por unidad de producto interior bruto elevado.** España consume más energía que la media de los países de la Unión Europea con una estructura industrial y productividad parecida.
- **Elevada dependencia energética,** cercana al 80%, muy alejada de la media europea que está en el 50%. Esto se debe a la escasa presencia de yacimientos de energía primaria fósil. Esto introduce fuentes de riesgo adicionales, como las relacionadas con la garantía del suministro energético o con la volatilidad de los precios de los mercados internacionales.
- **Elevadas emisiones de gases de efecto invernadero (PER, 2010-2020).**

Para cumplir con estos objetivos, la política energética en España se ha desarrollado alrededor de tres ejes: el incremento de la seguridad de suministro, la mejora de la competitividad y la garantía de un desarrollo sostenible, social y medioambiental. Así, durante el año 2011 se aprobó el Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020, que constituye la revisión del Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010, que a su vez sustituyó al plan de Fomento de las Energías Renovables en España 2000-2010. Debido a esto, las energías renovables en España han evolucionado hacia una participación creciente en el sistema energético, experimentando un significativo auge a partir del año 2005.

En cuanto al papel de las renovables en la generación eléctrica, su contribución al consumo final bruto de electricidad ha pasado del 18.5% en 2004 al 29.2% en 2010. Estos datos

corresponden a un año normalizado, pues los datos reales indican un crecimiento desde el 17.9% en 2004 hasta el 33.3% en 2010. Por otro lado, la contribución de la electricidad renovable a la producción bruta de electricidad en España en 2010 fue de un 32.3% y su distribución por fuentes se puede observar en la siguiente figura.

Por último, las energías renovables en el transporte han dado durante estos últimos años un gran salto adelante, sobre la base de los incentivos al consumo de biocarburantes en ese sector. De este modo, el favorable tratamiento fiscal y la obligación de uso han llevado a un crecimiento constante del consumo de biocarburantes (calculado en contenido energético) sobre el consumo de gasolina y gasóleo (metodología definida en el PER 2005-2010), que han pasado de representar el 0.39% en 2004 al 4.99% en 2010.

En el 2010, las energías renovables han supuesto el 13.2% del abastecimiento de energía primaria, un 32.3% de la producción eléctrica y superado el 12% en términos de energía bruta (R.D., 2007). Del 13.2%, la biomasa y residuos han supuesto un 4.2% del total de energía, siendo la energía renovable de mayor abastecimiento de energía primaria. Además, en España hay un gran potencial para el aprovechamiento energético, sobre todo en la franja norte, siendo Navarra, A Coruña, Lugo, Asturias y Lleida las provincias con mayor volumen de biomasa arbórea.

En la Figura 1.3 se puede ver la contribución de las distintas fuentes de energía a la energía primaria y energía eléctrica producidas en España en 2010. (PER, 2010-2020)

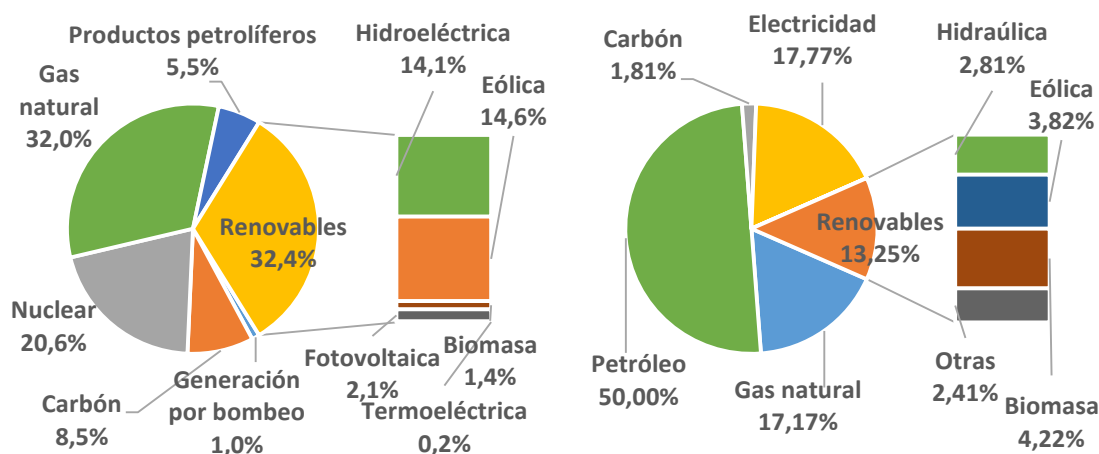


FIGURA 1.3: Participación de la biomasa en el balance de Energía Primaria y en la producción de Energía eléctrica en España (PER, 2010-2020)

Con esta revisión se espera que la biomasa y el biogás pasen a experimentar aumentos, entre un 7% y un 12.6% de media anual a lo largo del periodo 2009-2020, respectivamente. Para ello, se están desarrollando medidas específicas en los sectores de la biomasa, el biogás y los residuos procedentes de la biomasa. Esto incluye la modificación de la normativa para el transporte de productos relacionados con la biomasa y el desarrollo normativo de planes plurianuales de aprovechamientos forestales o agrícolas con uso energético de productos, subproductos y fomento de las repoblaciones forestales energéticas, mediante el cual se espera poder aprovechar 5.5 millones de t/año. También se está desarrollando la normalización de los distintos tipos de biomasa para uso doméstico y para combustibles de biomasa (PER, 2010-2020).

1.3. ENERGÍAS RENOVABLES: DEFINICIÓN DE BIOMASA

El término biomasa, según el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, tiene dos acepciones:

- Materia total de los seres que viven en un lugar determinado, expresada en peso por unidad de área o de volumen.
- Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.

La primera acepción se utiliza habitualmente en Ecología. La segunda acepción, más restringida, hace referencia a la materia orgánica que se produce en las plantas verdes a través de la fotosíntesis, así como la originada en los procesos de transformación de la primera, tanto de manera natural (evolucionados en la cadena biológica) como artificial.

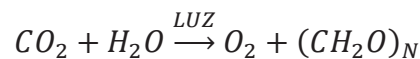
Una definición más práctica del término dice que es toda aquella materia viva presente en el planeta. Esto es, todo el conjunto de materia orgánica energética, ya sea de origen vegetal, animal o procedente de su transformación natural o artificial. (Demirbaş, 2001)(Castells, 2012)

Se puede considerar que el uso racional de la energía comenzó hace unos 10000 años, es decir cuando el ser humano dejó de ser un individuo cazador-recolector para transformarse en agricultor. Desde entonces, y hasta finales del siglo XIX, la agricultura cubrió la mayor parte de las necesidades energéticas de la Humanidad, no sólo las alimenticias, sino también las caloríficas y mecánicas, puesto que las necesidades de calefacción se cubrían mediante la combustión de leña y restos de cosechas, y la mecánica mediante el esfuerzo muscular, tanto

del propio ser humano como de animales, los cuales usaban productos agrícolas como alimento (Friedrich y Fernández, 1999).

Aún hoy, este tipo de energía es muy usada, aunque con un reparto muy desigual (Vinterbäck, 2004). Así, en los países industrializados el aprovechamiento de este tipo de recursos con fines energéticos apenas representa el 3-4 % de la energía total empleada (Gil y cols., 1997), siendo mucho más utilizados combustibles fósiles, como carbón y petróleo, mientras que en países en vías de desarrollo es la principal fuente de energía, llegando su uso al 90 % del total.

Se considera que la biomasa es una fuente renovable de energía porque su valor proviene del sol. A través del proceso de fotosíntesis, la clorofila de las plantas captura su energía, y convierte el dióxido de carbono (CO_2) del aire y el agua del suelo en carbohidratos, para formar la materia orgánica, según la reacción siguiente:



Cuando estos carbohidratos se queman, regresan a su forma de dióxido de carbono y agua, liberando la energía que contienen. De esta forma, la biomasa funciona como una especie de batería que almacena la energía solar. Si se produce en forma sostenida, o sea, en el mismo nivel en que se consume, esa batería durará indefinidamente. Los recursos biomásicos incluyen cualquier fuente de materia orgánica, como desechos agrícolas y forestales, plantas acuáticas, desechos animales y basura urbana (Network, 2002).

La originalidad de esta tecnología, es que toma prestadas tanto la energía (en forma de fotones de luz) como las materias primas (carbono, hidrógeno, nitrógeno, potasio, fósforo) de la naturaleza, siendo ambas renovables, excepto en el caso de usar técnicas industriales que impliquen el aporte de energía fósil.

Esta ingente capacidad de producción de energía, es lo que hace que esté justificado el estudio de la biomasa como fuente de energía utilizable (Berndes y cols., 2003), no perdiendo de vista el hecho de que se trata de un tipo de energía renovable. Sin embargo, todo ello debe tomarse con las precauciones necesarias, y no conducir a un exagerado optimismo, ya que el uso de la biomasa como fuente de energía tiene varias limitaciones:

- En general estos biocombustibles no presentan buenas características comparados con combustibles fósiles, debido a su baja densidad energética, alto contenido en humedad y problemas de almacenamiento por posible deterioro.
- El 40 % de la biomasa mundial es de tipo acuático, localizada en los océanos, lo que implica dificultades en su recolección.
- La biomasa terrestre está, en gran parte, muy dispersa, lo que generaría grandes costes energéticos de recolección y transportes, lo cual restringiría su aprovechamiento.
- La existencia de grandes eriales, la extensión limitada de las zonas cultivables, y el tipo de materias energéticas en las que la civilización basa actualmente su funcionamiento, imponen serios condicionantes, tanto en la producción de biomasa como en el estado en que ésta pueda usarse (Friedrich y Fernández, 1999).

Sin embargo, el potencial energético es lo bastante elevado como para justificar el estudio y desarrollo de tecnologías que permitan un uso de la misma, capaz de cubrir un porcentaje considerable de la demanda energética actual.

Existen numerosas razones para potenciar el uso de la biomasa en la producción de energía. Así, la biomasa se considera una fuente energética limpia, ya que las emisiones de dióxido de carbono que se producen se pueden considerar neutras, debido a que el gas que se expulsa a la atmósfera es el que previamente la planta ha estado transformando mediante el proceso de fotosíntesis. Otra ventaja de su uso, es que se encuentra muy distribuida, estando presente en todos los países, desarrollados o no. También presenta ventajas desde el punto de vista social, ya que en las zonas rurales fomenta la creación de empleo y la utilización de tierras no cultivadas.

1.4. TIPOS DE BIOMASA Y CLASIFICACIÓN

Se pueden definir, a priori, dos tipos de biomasa:

- Biomasa vegetal: es la producida directamente por la fotosíntesis.
- Biomasa animal: es aquella producida por los seres vivos que no son capaces de elaborar productos químicos a partir de la fotosíntesis, es decir, los que usan en su alimentación la biomasa vegetal.

Pero aún se puede ir más lejos, tanto los seres humanos como los animales utilizan solamente una parte de la biomasa a su disposición, constituyendo el resto un residuo no utilizado, que en muchos casos es devuelto a la naturaleza.

Así, se tiene un tercer tipo de biomasa, quizá el más interesante a nivel energético, la “biomasa residual”. En la Figura 1.4 se resumen los principales tipos de biomasa residual, que se pueden clasificar en:

- **Residuos forestales:** procedentes de diversos tratamientos silvícolas, podas o limpieza de matorrales.
- **Residuos agrícolas:** leñosos procedentes de las podas de olivos, frutales y viñedos. Los residuos agrícolas herbáceos son, principalmente, paja de cereales (centeno, trigo) y cañote de maíz.
- **Residuos de industrias forestales, agrícolas y agroalimentarias:** procedentes en su mayoría de industrias de transformación de la madera (serrín, cortezas, recortes); los de las industrias agrícolas son muy variados, destacando los de la industria del aceite de oliva, conservera y de frutos secos.
- **Residuos biodegradables:** de industrias agroganaderas y agroalimentarias, y también los procedentes de actividad humana, entre los que destaca el biogás procedente de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) y de residuos sólidos urbanos (RSU).

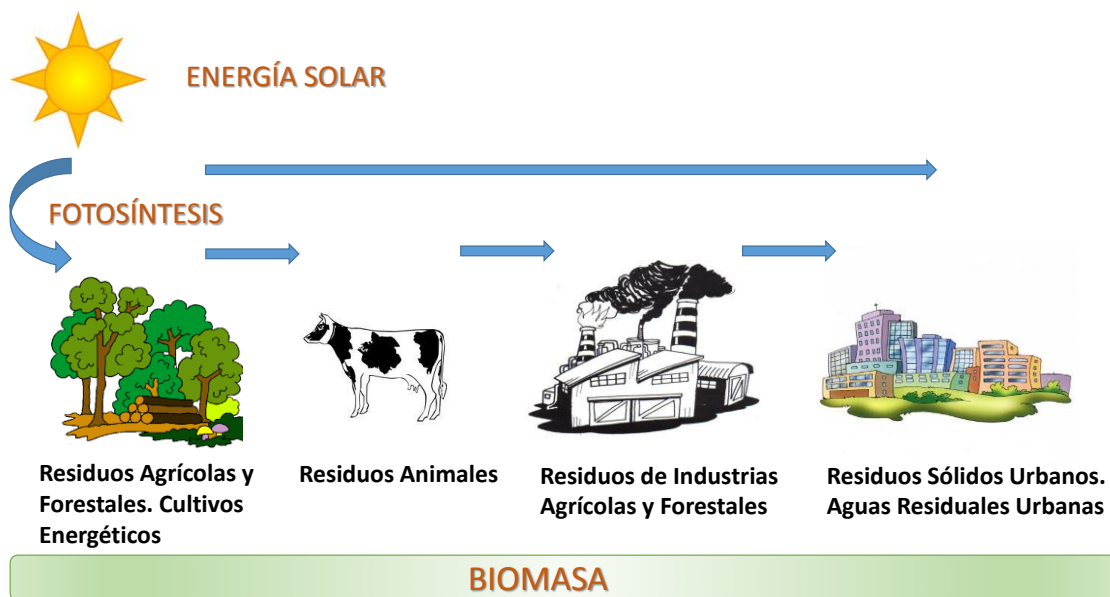


FIGURA 1.4: Generación de biomasa

Actualmente, la mayoría de las plantas de generación energética se están abasteciendo de materiales que no pueden ser considerados como “residuos finales”. Esto supone un planteamiento ambiental inadecuado, dado que el CO₂ fijado en los procesos biológicos de producción agrícola y forestal debería ser devuelto a la atmósfera lo más tarde posible en la cadena productiva (Lemus y Lal, 2005). Por otra parte, mucha de la biomasa producida en los sistemas agrícola y forestal no es utilizada para la producción de bioenergía, debido a que existen diversas dificultades técnicas en su extracción, manipulación y transporte, así como insuficiente información sobre la cantidad y calidad de estos residuos (Andersen y cols., 2005). Por esta razón, las industrias generadoras de energía orientan su demanda exclusivamente hacia los residuos generados en la industria de primera y segunda transformación. Lo que hace que exista una biomasa residual producida en las explotaciones del sector primario que no está siendo aprovechada.

Así, cuando hay escasez de recursos es necesario aprovechar al máximo aquellos de los que se dispone y sacar el mayor partido posible a las oportunidades que se presenten. Por ello, la búsqueda de posibles usos y soluciones en el tratamiento integral de residuos debe ser un objetivo prioritario. Hoy en día, este tipo de biomasa residual está siendo ampliamente utilizada con fines energéticos, pues presenta una serie de claras ventajas:

- Biomasa ya existente, cuya eliminación es un problema grave y costoso.
- La biomasa residual está concentrada en lugares determinados.
- Ventajas de carácter ambiental, como una reducción de volumen considerable, eliminación de plagas, incendios forestales y olores.

Actualmente, en el mercado español está creciendo la producción y consumo de los biocombustibles sólidos densificados, los pellets y las briquetas, producidos a partir de la biomasa residual. El tamaño del pellet es inferior al de la briqueta, por lo que puede manejarse más fácilmente y utilizarse en chimeneas de uso doméstico y calderas, en las que sustituye al carbón mineral (Pedrajas, 2007).

1.5. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA

La biomasa contiene cantidades variables de celulosa, hemicelulosa, lignina y una pequeña cantidad de otras sustancias extraíbles (McKendry, 2002). Las concentraciones relativas expresadas en % en peso de hemicelulosa, celulosa y lignina, varían en función de la especie de biomasa y se distribuyen, generalmente, entre un 15-30%, 40-60%, y 10-30%, respectivamente

(Yang y cols., 2007). La fracción extraíble es la que no forma parte de la estructura de la pared celular de la madera y está compuesta por terpenos, ácidos resínicos, ácidos grasos y fenoles insaponificables, y puede variar, dependiendo del tipo de biomasa, entre un 2-8 % en peso. Las cenizas están formadas por los cationes y aniones presentes en la biomasa, los más comunes son calcio, potasio, magnesio, sulfato, fosfato, y silicato (Raveendran y cols., 1996).

La **celulosa** es el polímero estructural de la pared celular de las células vegetales más abundante en la biomasa terrestre (Pasangulapati y cols., 2012). Es un polisacárido lineal (Figura 1.5) que consiste en unidades monoméricas de D-glucopiranososa con enlaces β (1-4) y un peso molecular promedio de alrededor de 100000 (McKendry, 2002)(Pérez y cols., 2002)(Mohan y cols., 2006). Este tipo de unión, formada por cadenas lineales que se colocan de forma antiparalela y ordenada, formando micro fibrillas, favorece la formación de enlaces y puentes de hidrógeno, tanto extra moleculares como intermoleculares, que dan una mayor rigidez y estabilidad térmica a la molécula de celulosa que a la de hemicelulosa (Cheng, 2010)(Urien Pinedo, 2013).

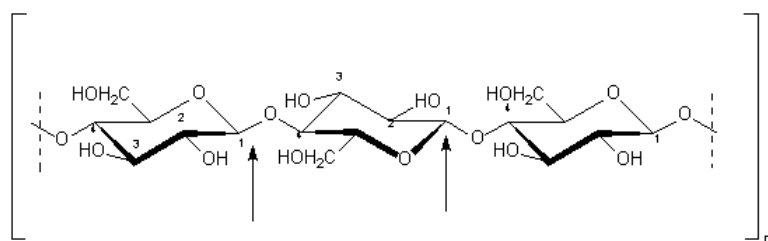


FIGURA 1.5: Estructura química de la celulosa

La **hemicelulosa** (Figura 1.6) es una cadena lineal de polímeros heterogéneos de pentosas (D-xilosa, L-arabinosa), hexosas (D-manosa, D-glucosa, D-galactosa) y ácido glucorónico, que se unen en diferentes proporciones y al azar en una estructura amorfa (Pérez y cols. 2002)(Saha, 2003).

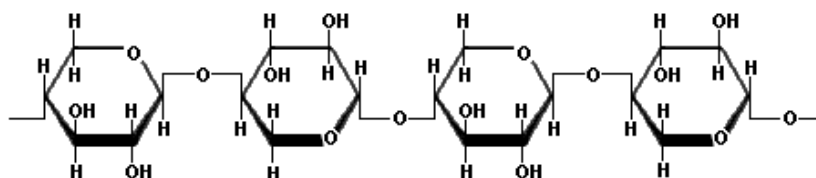


FIGURA 1.6: Estructura química de la hemicelulosa

Las hemicelulosas normalmente tienen entre 50 y 200 unidades monoméricas y algunos residuos de azúcares simples (Yaman, 2004). El más abundante es el xilano, polisacárido constituido por una cadena lineal de residuos de xilosa y diversas ramificaciones y sustituciones. Los xilanos se encuentran en maderas blancas y duras con un valor del 10% y 30% en peso seco respectivamente (Klass, 1998). A diferencia de la celulosa, no forma microfibrillas, pero puede formar enlaces por puentes de hidrógeno con la celulosa y la lignina, que se conocen como “glucanos reticulados” (Pasangulapati y cols., 2012).

La **lignina** (Figura 1.7) es una molécula polifenólica, física y químicamente heterogénea, amorfa y formada completamente por anillos aromáticos ramificados a partir de la polimerización y deshidrogenación de monómeros de fenilpropanoides, coniferílico, sinapílico y alcoholes cumarínicos (Urien Pinedo, 2013).

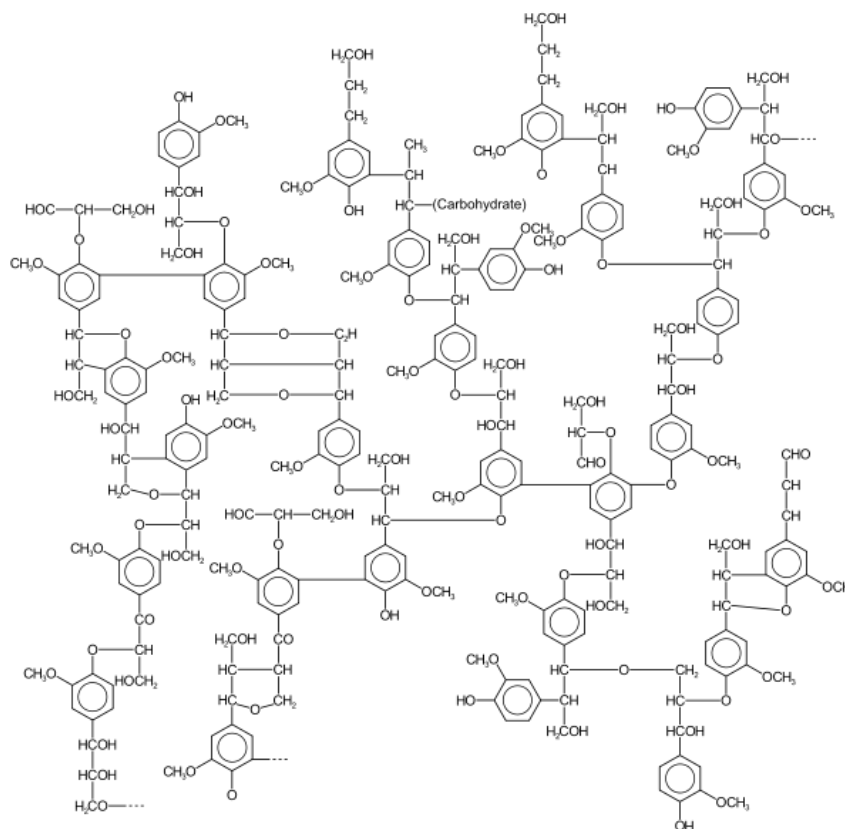


FIGURA 1.7: Estructura química de la lignina

La base estructural de la lignina es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos, formando radicales químicos bien definidos. Estos radicales libres son, en el caso de la gimnospermas, principalmente el guaiacilpropano (metoxi-3-hidroxi-4-fenil propano), y en el caso de las angiospermas el siringol-

propano (dimetoxi-3,5-hidroxi-4-fenil-propano). Esta heterogeneidad otorga a la molécula de lignina una gran estabilidad térmica (Ramiah, 1970)(Xu, 2010).

Las ligninas presentes en especies leñosas a menudo están ligadas a las fibras de celulosa adyacentes para formar un complejo lignocelulósico. Tanto este complejo como las ligninas suelen ser muy resistentes a la conversión de los sistemas microbianos y muchos agentes químicos. De todas formas, este complejo se puede romper, y la fracción de lignina puede separarse mediante un tratamiento con ácido sulfúrico fuerte, en el que las ligninas son insolubles (Yaman, 2004). El contenido de lignina en seco en maderas blandas y duras generalmente varía del 20% al 40% en peso y del 10% al 40% en peso en diversas especies herbáceas, tales como el bagazo, mazorcas de maíz, cáscaras de cacahuete, cáscaras de arroz y pajas (Klass, 1998).

La diferencia en reactividad de la biomasa debido a las variaciones en la composición química debe ser mejor entendida para que el proceso se puede optimizar para obtener combustibles y productos químicos con alta selectividad y eficiencia (Carrier y cols., 2011).

1.6. TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA

En los últimos años, el aumento de la demanda de combustibles líquidos, así como el incremento de los precios del petróleo y las restricciones derivadas de la actual legislación sobre gases de efecto invernadero, han producido un elevado interés en el desarrollo de combustibles a partir de la biomasa. La biomasa puede ser convertida en formas de energía útiles mediante el uso de diferentes tecnologías. Existen dos tipos de biocombustibles, los combustibles de primera y los de segunda generación, como se verá a continuación (McKendry, 2002).

1.6.1. Biocombustibles de primera generación

Los biocombustibles de primera generación son básicamente el biodiesel, el bioetanol y el biogás, son aquéllos provenientes de la biomasa, especialmente de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana.

Para la producción de **biodiesel** de primera generación, es necesario disponer de biomasa o productos agrícolas ricos en aceite o grasas de animales (vacunos, cerdos y aves) (Hayes, 2009). En este caso, la tecnología que se utiliza se basa en la conversión termoquímica, que consiste en

retirar la glicerina de estos productos. Con este propósito se han desarrollado cuatro métodos, siendo el más utilizado el de la transesterificación de los aceites y grasas en general, mostrado en la Figura 1.8. Este consiste en separar la glicerina con el uso de un alcohol (metanol o etanol) y de un catalizador básico (hidróxido de sodio o potasio). La extracción de la glicerina es importante porque la viscosidad del aceite natural dificulta el funcionamiento de la bomba inyectora y del motor al emplearlo como combustible en automóviles.

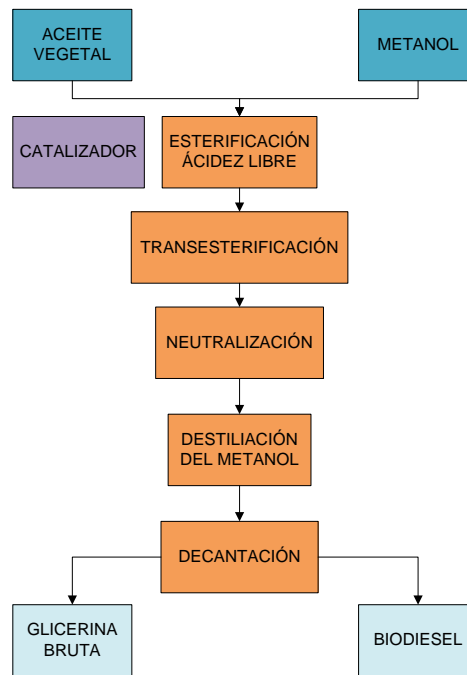


FIGURA 1.8: Esquema de obtención del biodiesel

El **biogás** es el menos conocido de los biocombustibles de primera generación, a pesar que se produce artesanalmente desde hace siglos en China e India. En este caso, el proceso de producción del gas es mediante la biodigestión anaeróbica, preferentemente de residuos agropecuarios (biomasa como rastrojos agrícolas y materia orgánica en general, y purines de ganado). La biodigestión anaeróbica se realiza en estanques o reactores especiales, donde participa un complejo de cuatro bacterias que intervienen en la producción de biogás, cuyo componente principal es el metano (sobre el 60%). El proceso lo inicia una de las bacterias, que desintegra la materia orgánica, interviniendo enseguida un segundo tipo de bacteria, encargada de descomponer la materia orgánica en ácidos grasos; después actúan las bacterias que convierten los ácidos grasos en ácido acético y, finalmente, las bacterias que convierten el ácido acético en biogás.

La producción de **bioetanol** de primera generación o etanol convencional, se realiza a partir de caña de azúcar y de maíz, siendo éstos los cultivos más utilizados a nivel mundial con ese propósito. En ambos productos, el procesamiento industrial (Figura 1.9) consiste en la conversión bioquímica de los carbohidratos en alcohol. Si bien esta tecnología se utiliza desde la antigüedad, se ha mejorado enormemente gracias al desarrollo de la industria.

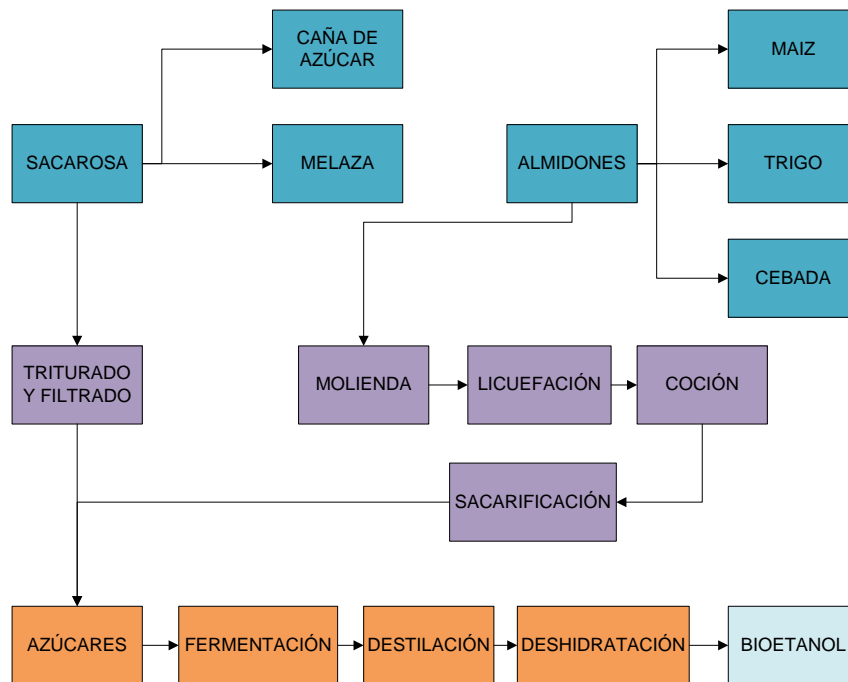


FIGURA 1.9: Esquema de obtención del bioetanol

Estos biocombustibles de primera generación tienen un limitado potencial de suministro de combustibles, presentando una serie de desventajas como:

- ✓ A pesar de las continuas mejoras en la eficiencia de producción su relativamente alto coste es una barrera crítica para el desarrollo.
- ✓ La utilización de materias primas ligadas al mercado alimentario puede provocar distorsiones en este mercado.
- ✓ El coste de la materia prima es el que más contribuye al coste final del biocarburante.

1.6.2. Biocombustibles de segunda generación

Debido a que la materia prima de los biocombustibles de primera generación está ligada al mercado alimentario, se deben buscar alternativas que permitan un uso más amplio de la

biomasa, de forma que se vaya hacia procesos que utilicen la totalidad de la biomasa (incluyendo fracciones celulósicas y lignínicas), en lugar de partes muy específicas y minoritarias de las mismas (azúcares hidrolizables, lípidos, etc.).

Aquí aparecen los biocombustibles de segunda generación, cuya materia prima es la biomasa procedente de residuos agrícolas o cultivos energéticos. Estas tecnologías no están tan ampliamente desarrolladas como las de los biocombustibles de primera generación, pero están experimentando un creciente desarrollo, y siendo investigados intensamente, debido a las ventajas que presentan, como:

- ✓ Amplio rango de materias primas (no alimentarias).
- ✓ Elevados rendimientos de biocarburante por hectárea, traducidos en un menor impacto del coste de la materia prima en el producto.
- ✓ La producción de biocarburantes de segunda generación permitirá disminuir la emisión de gases de efecto invernadero y la sostenibilidad del proceso biomasa- combustible.
- ✓ Aumento de la rentabilidad de la agricultura en muchas zonas rurales (Urien Pinedo, 2013).

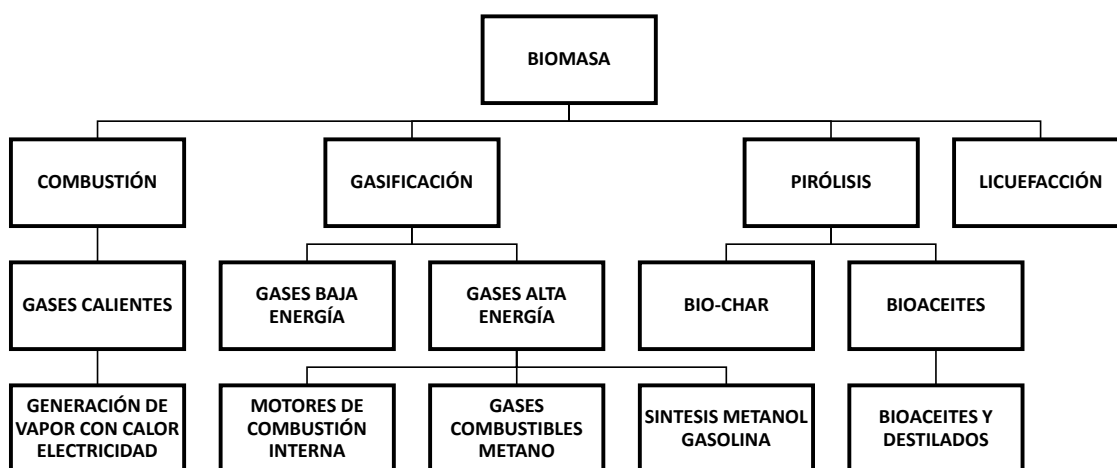


FIGURA 1.10: Principales procesos termoquímicos para la obtención de biocombustibles de segunda generación

Actualmente existen diversos procesos que se encuentran en desarrollo para la producción de biocombustibles de segunda generación, a partir de fracciones celulósicas, lignínicas y

hemicelulósicas de la biomasa residual. Los principales procesos posibles por vía termoquímica serían combustión, pirolisis, gasificación y licuefacción (McKendry, 2002).

Los principales procesos, los portadores de energía intermedios y los productos energéticos finales resultantes de la conversión termoquímica se ilustran en el diagrama mostrado en la Figura 10 (McKendry, 2002)(Andersen y cols., 2005).

- **Combustión**

La combustión es una reacción de oxidación de los componentes de la biomasa a alta temperatura y en presencia de una cantidad de oxígeno suficiente para producir la combustión total de los componentes de la biomasa, de la que se obtiene energía en forma de calor, y dióxido de carbono, agua y cenizas como productos de reacción. La energía química desprendida durante la combustión de la biomasa se transforma en calor, energía mecánica o electricidad, con diferentes equipos de proceso como estufas, hornos, calderas, turbinas de vapor, turbogeneradores, etc. La combustión de biomasa produce gases calientes a temperaturas de alrededor de 800-1000 °C. Es posible tratar cualquier tipo de biomasa, pero en la práctica, la combustión sólo es factible para la biomasa con un contenido de humedad menor del 50 %, a menos que la biomasa se haya sometido a un pretamamiento de secado. La biomasa con alto contenido en humedad es, por tanto, más adecuada para los procesos de conversión bioquímica o biológica (McKendry, 2002).

La aplicabilidad de la combustión varía desde su utilización a muy pequeña escala (por ejemplo, para la calefacción doméstica) hasta las plantas industriales a gran escala. La co-combustión de biomasa en centrales térmicas de carbón es una opción especialmente atractiva debido a la alta eficiencia de conversión de estas plantas (Babcock, 1997).

- **Gasificación**

Consiste en un proceso de oxidación parcial (es decir con restricción parcial de O₂) a altas temperaturas (800-900°C), que permite la transformación de la biomasa en productos gaseosos, como hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano y vapor de agua, con composición variable, dependiendo de las características de la biomasa así como del agente gasificador (oxígeno puro o aire, humedad, etc.) y las condiciones del proceso (Saxena y cols., 2008), siendo el tipo de biomasa más adecuado, el que presenta altos contenidos en celulosa y lignina.

Si se produce gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), dependiendo de su composición, se pueden sintetizar muchos productos a partir de él. El gas de síntesis se puede limpiar de contaminantes como el alquitrán y eliminar de manera efectiva los componentes inorgánicos.

En la Figura 1.11 se observan los procesos más importantes estudiados actualmente. En el caso de realizar una síntesis de Fischer-Tropsch, el producto obtenido consiste en una mezcla de hidrocarburos con una distribución muy amplia de pesos moleculares, que van desde los gases hasta las ceras, pasando por gasolina, keroseno y gasóleo. La naturaleza y proporción de los productos depende del tipo de reactor y de catalizador (hierro o cobalto). En general, los procesos que operan a alta temperatura producen una mayoría de gasolinas olefínicas, mientras que los de baja temperatura dan sobre todo gasóleos parafínicos (Hayes, 2009).

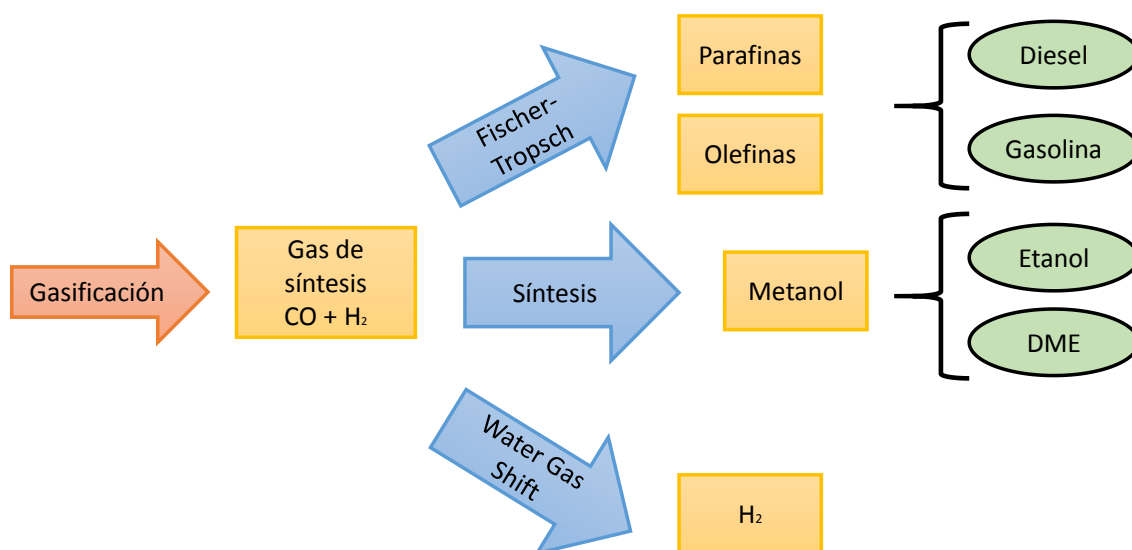


FIGURA 1.11: Procesos de gasificación de biomasa más importantes a nivel industrial

Por otro lado, también se puede obtener metanol a partir del gas de síntesis, y a partir de metanol es posible obtener biocombustibles como el etanol o el dimetileter.

La reacción “Water Gas shift” es una reacción química en la que el CO del gas de síntesis obtenido por la hidrólisis de la biomasa residual, reacciona con vapor de agua para obtener CO_2 y H_2 . Esta reacción es muy importante para la producción de H_2 de alta pureza, y para la síntesis del NH_3 (Parthasarathy y Narayanan, 2014).

1.7. CONVERSIÓN DE BIOMASA: PIRÓLISIS

1.7.1. Definición de pirólisis

Este proceso consiste en la descomposición térmica de la biomasa, al igual que la combustión, pero en este caso, en ausencia total de oxígeno. Es un proceso endotérmico, usándose como combustible parte de la biomasa que se va a someter a pirólisis u otro compuesto obtenido en el mismo proceso.

La descomposición de la materia comienza hacia los 250 °C y por lo general termina entre los 500-600 °C, excepto en el caso de usar residuos sólidos urbanos, donde la temperatura puede llegar a los 750-900 °C.

Los productos que se obtienen mediante este proceso dependen de las características de la biomasa, y serán gaseosos (biogás), residuos sólidos (biocarbón) y líquidos (bioaceites), destacando este último bio-oil, apto para la producción de biodiesel. Así, la pirólisis, como método para la conversión de biomasa es comúnmente utilizada para la producción comercial de una amplia gama de combustibles, disolventes, productos químicos y otros productos de materias primas de biomasa (Yaman, 2004).

Concretamente, este proyecto de investigación se enmarca dentro del proceso de pirólisis para la producción de combustibles de segunda generación a partir del bio-oil.

1.7.2. Tipos de procesos de pirólisis

La pirólisis desde un punto de vista químico es un proceso complejo, debido a que para llevarla a cabo se deben tener en cuenta muchos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, el tipo de reactor empleado, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso (Bridgwater, 1999).

Como se puede ver en la Tabla 1.1, los distintos tipos de procesos de pirólisis se clasifican atendiendo a las condiciones de operación empleadas, como la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis a vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis. La pirólisis convencional también suele ser llamada pirólisis lenta. Los términos

“lenta” y “rápida” son algo arbitrarios, sin tener una precisión exacta sobre los tiempos de residencia o temperaturas de cada proceso.

Además, según el tipo de condiciones de operación en las que se trabaje, la pirólisis producirá distinta cantidad de fracción líquida o gas, así como concentraciones diferentes de los compuestos obtenidos.

Las técnicas de pirólisis más ampliamente utilizadas a nivel industrial para la producción de Bio-oil a partir de biomasa son la pirólisis convencional o “lenta”, y la pirólisis rápida, que son las que se describen con más profundidad a continuación.

TABLA 1.1: Métodos de pirolisis, condiciones y productos

<i>Tipo de pirólisis</i>	<i>Tiempo residencia</i>	<i>Velocidad de calentamiento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Productos mayoritarios</i>
<i>Carbonización</i>	Días	Muy lenta	400	Bio-char
<i>Convencional</i>	5-30 min	Lenta	600	Sólidos, aceites, gases
<i>Rápida</i>	0.5-5 s	Muy rápida	650	Bio-oil
<i>Flash (líquido)</i>	<1 s	Rápida	<650	Bio-oil
<i>Flash (gas)</i>	<1 s	Rápida	<650	Químicos y gas
<i>Ultrarápida</i>	<0.5 s	Muy rápida	1000	Químicos y gas
<i>Vacío</i>	2-30 s	Media	400	Bio-oil
<i>Hidropirólisis</i>	<10 s	Rápida	<500	Bio-oil
<i>Metanopirólisis</i>	<10 s	Rápida	>700	Químicos

➤ **Pirólisis convencional o “lenta”**

La pirólisis convencional consiste en la descomposición térmica, lenta e irreversible de los componentes orgánicos de la biomasa. La pirólisis “lenta” o convencional ha sido usada durante miles de años, y ha sido principalmente empleada para la producción de carbón vegetal. Las condiciones de operación de este tipo de pirólisis deben ser de bajas temperaturas, bajas rampas de calentamiento, y mayores tiempos de residencia que en el caso de la pirólisis rápida (Mohan y cols., 2006).

➤ Pirólisis “rápida”

La pirólisis rápida es un proceso de alta temperatura en el que la biomasa se calienta rápidamente en la ausencia de oxígeno. Como resultado se descompone para generar sobretodo vapores y aerosoles y un poco de carbón. La producción de líquido requiere que el vapor generado tenga un tiempo de residencia menor de 1 segundo, ya que las reacciones secundarias deben ser minimizadas. Sin embargo, también se pueden obtener rendimientos aceptables con tiempos de residencia de hasta 5 segundos siempre y cuando la temperatura del vapor se mantenga por debajo de 400 °C. Después se produce un enfriamiento y condensación, formándose un líquido móvil de color marrón oscuro que tiene un valor calorífico de aproximadamente la mitad que un combustible convencional.

A pesar de que esta tecnología está relacionada con los procesos de pirólisis tradicionales para la fabricación de carbón vegetal, la pirólisis rápida es un proceso avanzado que se controla cuidadosamente para dar altos rendimientos de líquido. Se ha demostrado que los rendimientos máximos del líquido producido se obtienen con altas velocidades de calentamiento, a temperaturas de reacción de alrededor de 500 °C, y con tiempos cortos de residencia del vapor generado para minimizar las reacciones secundarias (Bridgwater y cols., 1999).

Los procesos de pirólisis rápida se han desarrollado para la producción de sabores en el mercado alimentario (para reemplazar los procesos de pirólisis lenta tradicionales que tenían rendimientos mucho más bajos), productos químicos especializados y combustibles. Estos utilizan tiempos de residencia del vapor generado muy cortos, de entre 30 y 1500 ms y temperaturas del reactor de aproximadamente 500 °C. Es muy importante el control tanto del tiempo de residencia como de la temperatura para obtener los intermedios de más interés químico, en conjunción con temperaturas moderadas de la fase vapor/gas de 400-500 °C antes de la recuperación del producto orgánico líquido, y así maximizar los rendimientos del mismo.

En resumen, las características esenciales de un proceso de pirólisis rápida son:

- ✓ Altas velocidades de transferencia de calor, que por lo general requieren una molienda fina de la biomasa alimentada.
- ✓ Temperatura de reacción cuidadosamente controlada de alrededor de 500°C en la fase vapor, con tiempos de residencia de vapor generado cortos, de menos de 2 s.
- ✓ Enfriamiento rápido de los vapores de pirólisis para obtener el producto deseado: bio – aceite.

Existen numerosas configuraciones de los reactores empleados en la pirólisis “rápida”, entre los cuales se pueden señalar: fluidización neumática, que comprende reactores de lecho fijo y lecho fluidizado, fluidización mecánica, en la cual el reactor es un cono rotatorio o un tornillo sin fin, y por último reactores de calentamiento por contacto directo en un disco caliente o con tanque de vacío (Bridgwater, 1999). Los lechos fluidizados son la configuración más usada debido a su facilidad de operación y paso de escala.

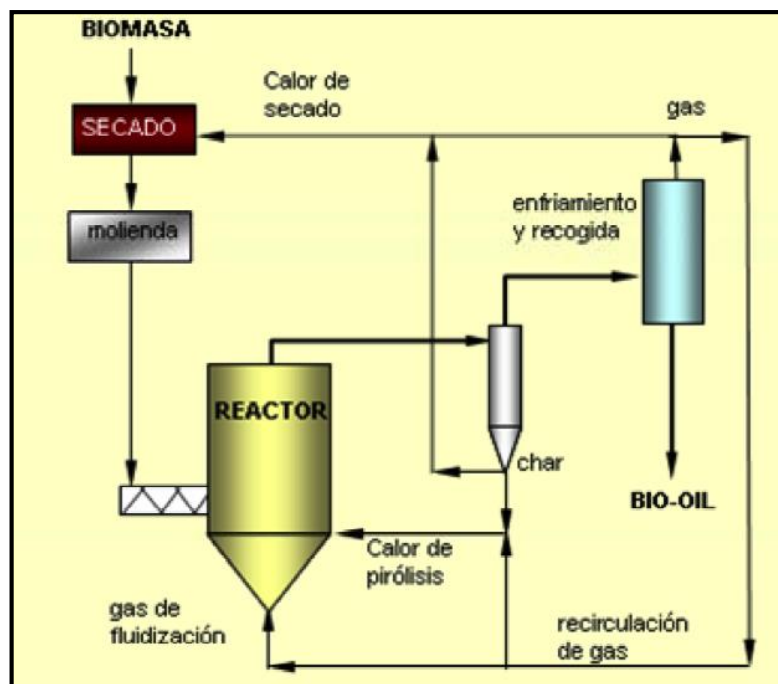


FIGURA 1.12: Diagrama de flujo del proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado (Bridgwater y cols., 1999)

Una configuración de lecho fluidizado burbujeante típica se representa en la Figura 1.12, con la utilización del co-producto (gas y carbón) para proporcionar la energía calorífica al proceso. El primer paso necesario para procesar la biomasa es reducir la humedad de la muestra, mediante un proceso de secado en el que se reduce la cantidad de agua a un valor menor del 10%, para minimizar así el contenido de agua del producto final (bio-oil). Posteriormente la muestra se somete a una molienda de las partículas con un tamaño de aproximadamente 2 mm para asegurar que la reacción sea lo suficientemente rápida. (Bridgwater y cols., 1999). De esta forma la biomasa calentada en ausencia de oxígeno, se vaporiza y condensa en gotas de líquido.

Los gases resultantes pasan a través de un extractor, donde las partículas sólidas de carbón son separadas y extraídas. El aceite generado en el proceso se condensa y cae al tanque de almacenamiento, mientras que los gases no condensables regresan al reactor como fuente de energía combustible en el proceso, que tiene una duración de segundos.

El producto principal obtenido es por tanto el bio-aceite o bio-oil, que es una mezcla miscible de compuestos orgánicos polares (aproximadamente 75-80 % en peso) y agua (alrededor de 20-25 % en peso). Se obtienen rendimientos de hasta el 80 % en peso total de alimentación seca. Otros productos son carbón y gas, que son, o pueden ser, utilizados en el proceso para que no haya corrientes de desecho.

Así, los principales productos de la pirólisis “rápida”, los bioaceites, mediante posteriores etapas de refinado, pueden generar compuestos con propiedades similares a las de los obtenidos a partir de combustibles fósiles, como el diesel o la gasolina. El refinado de estos bioaceites es el tema principal de este trabajo de investigación.

1.7.3. Composición del bioaceite de pirólisis o bio-oil

El producto líquido obtenido de la pirólisis de la biomasa es conocido como aceite de pirólisis de biomasa, bioaceite, aceite pirolítico, aceite biocombustible, ácido piroleñoso o bio-oil. Los compuestos generados son inestables y tienden a reaccionar entre sí a temperatura ambiente. Debido a su composición, el bio-oil no es apto para su uso en motores diesel, lo que hace necesario un refinado de dicho aceite (Zhang y cols., 2007).

Los bioaceites son mezclas multicomponentes de moléculas de diferentes tamaño derivadas de la despolimerización y fragmentación de celulosa, hemicelulosa y lignina, con elevado contenido de oxígeno, gran cantidad de moléculas de alto peso molecular y con una cantidad apreciable de agua. Los bioaceites contienen principalmente compuestos aromáticos, alifáticos, hidrocarburos y compuestos oxigenados como fenoles, furanos, alcoholes, ácidos, éteres, aldehídos, y cetonas (Yaman, 2004). El 99,7 % del bioaceite (bio-oil), mezcla compleja que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno, está compuesto de ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, fenoles, guayacoles, siringoles, furanos, lignina derivada de fenoles y terpeno extraíble con multitud de grupos funcionales (Guo, 2001).

Muchos de los compuestos identificados son fenoles y cetonas, como se puede ver en la Tabla 1.2, además de aldehídos. Casi todos los grupos funcionales muestran la presencia de

oxígeno. La abundancia de aldehídos y cetonas hacen de los bioaceites sustancias especialmente hidrofílicas y altamente hidratadas, por lo que su afinidad por el agua es difícil de eliminar.

TABLA 1.2: Contenido relativo de los principales componentes orgánicos del bioaceite producido por *P. indico*

Componente	Contenido relativo (%)
Furfural	9.06
Acetoxiacetona	1.21
Furfural	1.82
Fenol	2.55
3-metil 2-ciclopentano 1-eno	1.58
2- hidroxil Benzaldehído	2.70
2-metil fenol	5.04
4-metil fenol	0.51
2-metoxi fenol	0.27
4-etil fenol	40-100
5-metil 2-metoxi fenol	0.2-1
2-furanona	5.70
1-(4-hidroxi 3-metoxi) acetofenona	2.94
3,5 dimetil 1,4 hidroxil benzaldehído	4.54
vainillina	6.35
Diisooctil ester, ácido 1,2-bencenodicarboxílico	1.80
5-metil furanona	0.49
2,6-dimetoxi 4 propenil fenol	3.14
1,2,4-trimetoxil benceno	3.80

1.7.4. Características físico-químicas de los bioaceites o bio-oil para su uso como biocombustibles

La composición elemental del bioaceite y de los combustibles derivados del petróleo es diferente, y los datos básicos se muestran en (Oasmaa y Czernik, 1999).

A continuación se detallan las características físico-químicas más relevantes de los bioaceites para su uso como biocombustibles de segunda generación, pudiendo ser utilizados como sustitutos de los combustibles procedentes del petróleo. Ciertas propiedades físico-químicas, principalmente su elevada acidez y su alto contenido en agua, presentan ciertas desventajas para su uso como biocombustibles.

TABLA 1.3: Propiedades típicas del aceite de pirólisis y del crudo de petróleo

<i>Propiedad física</i>	<i>Bioaceite</i>	<i>Petróleo pesado</i>
Contenido en humedad (% peso)	15-30	0.1
pH	2.5	-
Peso específico	1.2	0.94
Componentes elementales (% peso)		
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3
Cenizas	0-0.2	0.1
Viscosidad (a 50 °C) (cP)	40-100	180
Sólidos (% peso)	0.2-1	1
Residuo de destilación (% peso)	>50	1

➤ **Agua**

El bio-aceite tiene un contenido en agua alto, alrededor del 15-30% en peso, dependiendo de la humedad inicial de las materias primas y de las condiciones de pirólisis, así como de su posterior almacenamiento. La presencia de agua tiene efectos tanto negativos como positivos en el almacenamiento y la utilización de los bio-aceites como biocombustibles. Así, la presencia de agua disminuye el poder calorífico, la densidad de energía y la temperatura de inflamación, lo que puede provocar dificultades de ignición. Pero, por otro lado, el agua reduce la viscosidad y mejora la fluidez, que es bueno para la atomización y la combustión de los bioaceites en los motores, además de ser beneficioso para la reducción de las emisiones contaminantes durante la combustión (Zhang y cols., 2007)(Lu y cols., 2009).

➤ **Oxígeno**

El contenido en oxígeno del bioaceite es generalmente en torno al 35-40%, distribuido en más de 300 compuestos, en función del tipo de biomasa y de las condiciones de los procesos de pirólisis (temperatura, tiempo de residencia y tipo de calefacción). La presencia de oxígeno es la principal diferencia entre los bioaceites y los combustibles convencionales. El alto contenido en oxígeno conduce a una densidad de energía un 50% más baja que la del combustible convencional y a la inmiscibilidad con los combustibles de hidrocarburos. Además, la fuerte acidez de los bioaceites los hace extremadamente inestables (Scholze y Meier, 2001).

Debido a sus complejas composiciones, los bioaceites muestran un amplio rango de temperaturas de ebullición. Durante la destilación, un calentamiento lento induce a la polimerización de algunos componentes reactivos, y los bio-aceites inician la ebullición por debajo de 100 °C, deteniéndose a 250-280 °C, dejando un 35-50% en peso como residuo sólido. Por lo tanto, los bioaceites no se pueden evaporar completamente antes de la combustión (Zhang y cols., 2007).

➤ **Viscosidad**

La viscosidad cinemática de los bioaceites puede variar entre 25 cSt y 1000 cSt, y depende de la naturaleza química de la materia prima usada, el contenido de agua del aceite, la cantidad de compuestos ligeros existentes en los ácidos, la estabilidad térmica, el craqueo catalítico y del tiempo de envejecimiento. La elevada viscosidad de los bioaceites es debida al alto peso molecular de algunos de los compuestos derivados de la lignina. Una viscosidad elevada afecta a las bombas, tuberías y condiciona las temperaturas de operación. Desde un punto de vista de su empleo como biocombustible, la viscosidad tiene un efecto significativo sobre la calidad de la atomización de los inyectores de spray, con el subsiguiente impacto sobre la eficacia de la combustión y las emisiones (Liu y cols., 2008).

➤ **Acidez**

Los bioaceites tienen una gran cantidad de ácidos carboxílicos, tales como ácido acético y fórmico, lo que les proporciona bajos valores de pH, entre 2 y 3. La acidez hace de los bioaceites sustancias muy corrosivas y extremadamente peligrosas a temperaturas elevadas. Debido a esto, se exigen ciertos requisitos sobre los materiales de construcción y el proceso de refinamiento de los aceites, antes de utilizarlos como biocombustibles en el sector transporte (Zhang y cols., 2007).

➤ **Poder calorífico**

Por lo general, los bioaceites de plantas oleaginosas tienen un valor calorífico más alto en comparación con los de paja, madera o residuos agrícolas. Beis et al. han llevado a cabo experimentos de pirólisis en muestras de semilla de cártamo y ha obtenido un bioaceite con un valor calorífico de 41,0 MJ/kg y un rendimiento máximo de 44% (Beis y cols., 2002). Sin embargo, con madera y residuos agrícolas como materias primas, los bioaceites tienen un poder calorífico de aproximadamente 20 MJ/ kg y un rendimiento de hasta el 70-80% (Zhang y cols., 2007).

➤ **Cenizas**

La presencia de cenizas en el bioaceite puede causar erosión, corrosión y problemas en los motores y válvulas, cuando el contenido de cenizas es mayor del 0.1% en peso. De cualquier forma, los metales alcalinos son componentes problemáticos, más específicamente el sodio, el potasio y el vanadio, responsables de la corrosión a alta temperatura y la formación de depósitos sólidos, mientras que el calcio es responsable de depósitos duros.

2. REACCIONES DE HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE METAL PRECIOSO SOPORTADO

2.1. REFINO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS.....	33
2.1.1. Reformado con vapor.....	34
2.1.2. Refinado catalítico con zeolitas.....	34
2.1.3. Hidrotratamiento: hidrodeshoxigenación catalítica.....	35
2.2. HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA (HDO).....	36
2.2.1. El proceso catalítico, tipos de catalizadores y reactores.....	37
2.2.2. Hidrodeshoxigenación catalítica HDO con catalizadores de hidrotratamiento.....	42
2.2.3. Hidrodeshoxigenación catalítica HDO con catalizadores de metales preciosos.....	44
2.3. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES.....	47
2.3.1. Envenenamiento.....	47
2.3.2. Sinterización.....	48
2.3.3. Ensuciamiento o deposición de carbón.....	49

2.1. REFINO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS

Como se ha explicado en el anterior capítulo, la tecnología de conversión de biomasa mediante pirólisis rápida genera como producto un bio-oil, bioaceite o aceite de pirólisis con unas propiedades físico-químicas negativas, como elevada viscosidad, inestabilidad térmica o corrosividad, que obstaculizan la sustitución de los combustibles fósiles por estos derivados de bioaceites (Zhang y cols., 2007). Por lo tanto, se requieren procesos de mejora para la reducción del contenido de oxígeno de los aceites de pirólisis antes de su aplicación como biocombustibles.

Existen distintos métodos para mejorar el rendimiento y calidad de los aceites de pirólisis, que se clasifican de manera general en dos categorías (Tan y cols., 2013):

- Métodos físicos de refino
 - Filtración de gas caliente
 - Emulsificación
 - Adición de disolventes
- Métodos catalíticos de refino
 - Reformado con vapor
 - Craqueo catalítico de vapor: craqueo con zeolitas
 - Hidrotratamiento: hidrodeseoxigenación catalítica

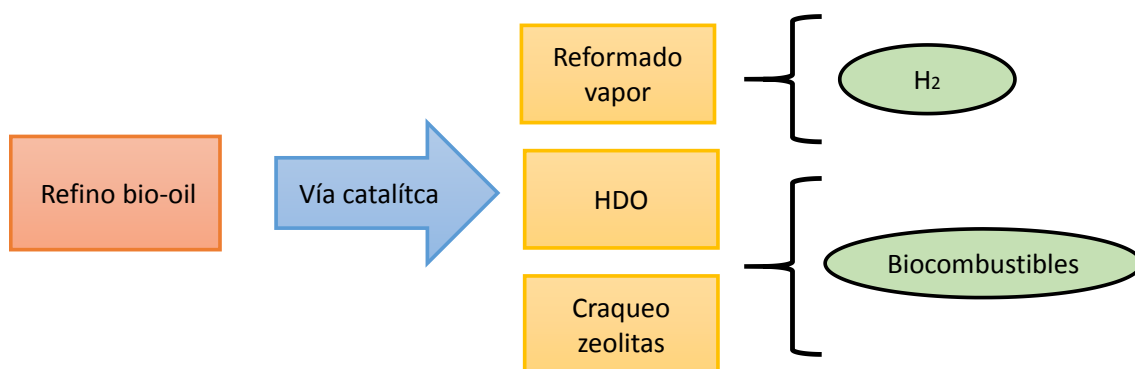


FIGURA 2.1: Técnicas de refinamiento de bio-oil mediante métodos catalíticos

Las técnicas de refino más extendidas en los últimos años son, craqueo catalítico de vapores de pirólisis o refinado catalítico con zeolitas, e hidrodeseoxigenación catalítica (HDO) para la obtención de biocombustibles y el reformado con vapor para la producción de hidrógeno, como se ilustra en la Figura 2.1.

Tanto en el caso del craqueo catalítico con zeolitas como en la hidrodeshidrogenación catalítica, este tipo de procesos de refinado consiste en una serie de reacciones complejas, debido a la compleja composición del aceite de pirólisis. Así, para estas dos tecnologías de refinado se produce: craqueo, hidrocrqueo, hidrodeshidrogenación, descarboxilación, descarbonilación e hidrogenación. El grado de deshidrogenación y craqueo de los componentes no volátiles es fundamental para obtener un producto de calidad apto como biocombustible (Bu y cols., 2012).

2.1.1. Reformado con vapor

El término "*reformado*" fue utilizado originalmente para describir la conversión térmica de fracciones de petróleo a los productos más volátiles con índices de octano más altos, y representó el efecto total de muchas reacciones simultáneas, tales como craqueo, deshidrogenación e isomerización. El "*reformado*" también se refiere a la conversión de los gases de hidrocarburos y compuestos orgánicos vaporizados a gases que contienen hidrógeno, como el gas de síntesis, que es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (Xiu y Shahbazi, 2012).

El proceso de pirólisis rápida de biomasa seguido de un reformado catalítico con vapor y conversión catalítica de fracciones específicas para obtener hidrógeno se presenta como una forma eficaz de refinar los aceites de pirólisis generados en el proceso de pirólisis. La producción de hidrógeno a partir del refinado del aceite de pirólisis fue investigada ampliamente, incluyendo reacciones en un lecho fijo y un lecho fluidizado (Wang y cols., 1998)(Beis y cols., 2002)(Czernik y cols., 2007). Los catalizadores de níquel comerciales mostraron una buena actividad para llevar a cabo este tipo de procesos (Vagia y Lemonidou, 2008).

2.1.2. Refinado catalítico con zeolitas

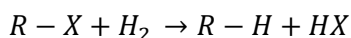
El craqueo catalítico con zeolitas es una tecnología similar al craqueo catalítico clásico empleado en el refinado de petróleo, así, este refinado de los aceites de pirólisis utiliza catalizadores de zeolitas ácidas, normalmente a presión atmosférica, sin necesidad de emplear hidrógeno, a una temperatura de reacción entre 623 y 773 K. En el refinado sobre zeolitas, el oxígeno presente en los compuestos oxigenados de los aceites de pirólisis se elimina principalmente como CO, CO₂, y H₂O. Los productos obtenidos son en su mayoría hidrocarburos aromáticos y alifáticos, generados mediante reacciones de deshidratación, craqueo y aromatización. Sin embargo, este método de refinado tiene un bajo rendimiento de hidrocarburos

debido a la gran afinidad para la generación de coque y a la desaluminación de la zeolita debido al agua presente en los aceites de pirólisis, que por tanto provoca una fuerte desactivación del catalizador (Wang y cols., 2013). Esto es así, porque el proceso de desaluminación genera centros ácidos fuertes, que catalizan las reacciones que dan lugar a la formación de depósitos carbonosos.

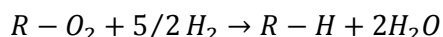
2.1.3. Hidrotratamiento: Hidrodeseoxigenación catalítica

Como se ha señalado anteriormente, en las últimas décadas el hidrotratamiento de los aceites de pirólisis ha atraído la mayor atención y es el método más comúnmente empleado para eliminar el oxígeno de los compuestos líquidos procedentes del aceite de pirólisis de biomasa. El hidrotratamiento es uno de los procesos clave en las modernas industrias de refinación de petróleo, que implica hidrodeseulfuración (HDS), hidrodese nitrogenación (HDN), e hidrodese oxigenación (HDO), para eliminar el azufre, nitrógeno, y oxígeno respectivamente. A menudo está acompañado de la hidrogenación (saturación) de olefinas y compuestos aromáticos (Wang y cols., 2013). El hidroprocesamiento catalítico se emplea para el tratamiento de compuestos orgánicos con heteroátomos, entendiéndose por heteroátomos aquellos átomos diferentes del carbono y del hidrógeno, normalmente nitrógeno, azufre u oxígeno. Consiste en el tratamiento de estos compuestos con una fuente de hidrógeno para dar lugar a hidrocarburos sin heteroátomos.

Las reacciones que intervienen en los procesos de hidroprocesamiento catalítico pueden esquematizarse del modo siguiente (R simboliza una cadena hidrocarbonada y X simboliza al heteroátomo o grupo de heteroátomos):



En el caso particular de la hidrodese oxigenación, X, el heteroátomo sería el oxígeno presente en los compuestos orgánicos derivados de la biomasa. Por tanto, el esquema sería:



Se ha prestado menos atención a la HDO en comparación a la HDS durante la investigación del refino de petróleo, debido al bajo contenido de oxígeno presente en este tipo de combustibles fósiles (< 0,3 % en peso). Sin embargo, el alto contenido de oxígeno en aceites de pirólisis de biomasa (20 a 50% en peso) hace de la HDO un tema de investigación fundamental en la mejora de bioaceites.

2.2. HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA (HDO)

Durante la hidrodeseoxigenación, el contenido de oxígeno presente en los aceites de pirólisis se reduce por saturación de dobles enlaces $C = O$, por ruptura de enlaces $C - O$, y por formación de enlaces $C - H$ (deseoxigenación). Por lo tanto, para reducir el contenido de oxígeno en los aceites de pirólisis, los enlaces $C = O$ y los anillos aromáticos son saturados por hidrogenación, pudiendo producirse además otras reacciones (hidrogenólisis o craqueo de enlaces $C - C$, isomerización e hidratación).

La deseoxigenación es preferible a la hidrogenación para minimizar el consumo de hidrógeno y mantener un alto contenido en compuestos aromáticos y, por tanto, el número de octano. La HDO aumenta la densidad de energía y la estabilidad, y reduce la viscosidad de los combustibles producidos (Wang y cols., 2013).

La naturaleza tan reactiva de los aceites de pirólisis provoca una gran tendencia a la formación de coque durante el hidrot ratamiento, lo que resulta en un ensuciamiento y posterior desactivación del catalizador.

Durante la HDO, el oxígeno que contienen los compuestos de la alimentación se transforma en agua, que es medioambientalmente inocua. Aunque en el crudo de petróleo el contenido en oxígeno es menor del 2%, en el caso de crudos sintéticos, como es el caso de los derivados del carbón, el contenido en oxígeno estaría en torno al 10%. Y concretamente en el caso de la biomasa, este valor podría alcanzar valores del 50% de contenido en oxígeno, como ya se ha apuntado en apartados anteriores.

Por otra parte, alguno de estos compuestos oxigenados pueden polimerizar, por ejemplo, Joshi y Lawal encontraron al estudiar la HDO de un aceite de pirólisis que en el microrreactor empleado se producía un taponamiento, que se atribuyó a la reacción de condensación de dobles enlaces insaturados con compuestos fenólicos muy inestables, similares a la polimerización de fenol-formaldehído, por lo que es muy deseable eliminar estas funciones lo más rápidamente posible antes que reaccionen compuestos de alto peso molecular (Grange y cols., 1996). En esta reacción, los compuestos fenólicos son además precursores de coque (Joshi y Lawal, 2012). Por ello, esta posible polimerización es la causa de la inestabilidad del combustible, lo que puede conducir a un bajo rendimiento en la combustión. Durante el hidrot ratamiento, estos compuestos pueden ser la causa de una rápida desactivación del catalizador (Furimsky, 2000).

2.2.1. El proceso catalítico, tipos de catalizadores y reactores

Las reacciones de HDO son altamente exotérmicas y termodinámicamente favorables, pero no suelen tener lugar en ausencia de catalizador, ya que se necesitan temperaturas de reacción muy elevadas para que tengan lugar a velocidad apreciable. Esto es debido a la gran estabilidad que presenta la molécula de hidrógeno, que necesita por tanto un catalizador que lo quimisorba, debilitando y rompiendo el enlace entre átomos de hidrógeno (Cervený, 1988). El catalizador además debe presentar una alta eficacia y una alta resistencia a la desactivación.

TABLA 2.1: Clasificación de los catalizadores más empleados en las reacciones de HDO (Wang y cols., 2013)

CATALIZADORES	EJEMPLOS
HIDROTRATAMIENTO	MoS ₂ , Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ soportados
METALES PRECIOSOS	Ru, Rh, Pt, Pd, Re, Pt-Rh, Pd-Rh, Pd-Cu, Pd-Fe, Pt-Re, Ru-Mo soportados
HIDROGENACIÓN O METALES COMUNES	Cu, Ni, Ni-Cu, Ni-Fe y Ni Raney soportados
FOSFUROS METÁLICOS	Ni ₂ P, MoP, NiMoP, CoMoP, Fe ₂ P, WP, RuP
OTROS METALES	Ni-Mo-B; nitruros (Mo ₂ N) y carburos (Mo ₂ C) y MoO ₂ y MoO ₃
BIFUNCIONALES	Catalizadores de metales nobles o de metales comunes con ácidos acuosos como CH ₃ COOH, H ₃ PO ₄ , y Nafion o ácidos sólidos como HZSM-5, H-Beta, H-Y, zirconia sulfatada, y Nafion soportado; metales como Pt, Pd, y Ni soportados sobre ácidos sólidos como HZSM-5, H-Beta, y HY.

Diversos catalizadores con diferentes fases activas, promotores y soportes han sido estudiados en las reacciones de HDO de compuestos modelo oxigenados presentes en los aceites de pirólisis. La Tabla 2.1 clasifica los catalizadores en seis grupos: catalizadores de hidrotreatmento, de metales preciosos, de hidrogenación o metales base, fosfuros metálicos, otros catalizadores metálicos, y catalizadores bifuncionales. Los metales se pueden encontrar en su estado natural (con valencia cero), como sulfuros, como óxidos, u otros, y en cualquiera

de sus formas mono o bimetálica. Los catalizadores más ampliamente empleados en las reacciones de HDO han sido los catalizadores de hidrotratamiento y los de metales preciosos soportados.

- **Catalizadores de hidrotratamiento**

Los catalizadores de hidrotratamiento, tradicionalmente ligados a la hidrodesulfuración industrial (HDS) y empleados para la eliminación de azufre, nitrógeno, y oxígeno a partir de combustibles derivados del petróleo, pueden utilizarse en las reacciones de HDO (Zhang y cols., 2007)(Wang y cols., 2013).

La mayor parte de los trabajos de investigación en HDO han empleado catalizadores de este tipo, normalmente sulfuros de Mo (o más raramente de W) y de otro metal (Ni o Co) que actúa como promotor. Como soportes se emplean alúmina, carbón activo o arcillas porosas. Los catalizadores que más comúnmente han sido utilizados en las reacciones de HDO son: Co-MoS₂ y Ni-MoS₂ (Edelman y cols., 1988)(Furimsky, 2000)(Ferrari y cols., 2001)(Elliott, 2007)(Gandarias y cols., 2008)(Nava y cols., 2009)(Badawi y cols., 2011)(Bui y cols., 2011)(Kwon y cols., 2011).

El Co y el Ni sirven como promotores que donan electrones a los centros activos, en este caso Mo (Mortensen y cols., 2011) o W. Esto se ha demostrado que contribuye a debilitar el enlace entre molibdeno y azufre de manera que se genera un centro vacante de azufre, que actúa como centro activo, tanto para el hidroprocesamiento convencional como para las reacciones de HDO. Sin embargo, la forma no sulfurada de estos catalizadores mostró menos actividad que los mismos catalizadores sulfurados (Wildschut y cols., 2009), lo que indica que la adición de una fuente de azufre juega un papel muy importante y beneficioso para estos catalizadores (Bu y cols., 2012). Esto puede suponer una desventaja, ya que se precisa de una fuente de azufre que los mantenga en estado de sulfuros. Además, el azufre durante la reacción se separa de la superficie del catalizador provocando la desactivación del mismo, además de contaminar al resto de productos formados. Por tanto, durante la reacción se deben añadir agentes de sulfuración para evitar así la lixiviación del azufre de la superficie del catalizador y mantener así su actividad catalítica (Bridgwater, 1996)(Şenol y cols., 2007)(Şenol y cols., 2007). Otra desventaja añadida es que sólo son activos a presiones elevadas, y una de sus mayores ventajas es que son muy resistentes al envenenamiento causado por impurezas en la alimentación. Pero una desventaja más, es la desactivación por envenenamiento causada por agua en este tipo de catalizadores (Gevert y cols., 1987).

- **Catalizadores de metal precioso**

Los catalizadores basados en metales nobles Pd, Pt, Ru o Rh, pueden ser una solución atractiva para el tratamiento de los aceites de pirólisis, dada su baja concentración en compuestos sulfurados, que hacen inaplicables estos catalizadores al procesado de derivados del petróleo (que contienen concentraciones muy inferiores de compuestos oxigenados, pero superiores de productos sulfurados) (Procházková y cols., 2007).

Recientemente, los catalizadores basados en metales nobles Pt, Pd, Ru y Rh han atraído gran atención como catalizadores no sulfurados efectivos en reacciones de hidrotratamiento. Concretamente, en estudios realizados por nuestro grupo de investigación en las reacciones de HDC (hidrodecloración), se estableció que el catalizador de Pd soportado sobre alúmina resultó ser más activo y resistente a la desactivación (Ordoñez, 1999)(Ordoñez y cols., 2000) en las condiciones estudiadas, al compararlo con otros catalizadores estudiados como Ni Raney, Ni/SiO₂, NiMo/Al₂O₃ (previamente sulfurado), Pd/C, Pt/Al₂O₃, Pt/C, Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ (Ordoñez y cols., 2000)(Ordoñez y cols., 2000)(Ordonez y cols., 2001).

La mayoría de los estudios realizados con metales nobles soportados se han centrado en la HDO de compuestos modelo debido a la complejidad de los aceites de pirólisis, sin embargo, se han llevado a cabo algunos estudios de HDO con aceites de pirólisis reales (Wang y cols., 2013).

En comparación con los catalizadores de sulfuros de Mo, los metales nobles parecen mostrar un mejor rendimiento con respecto a la hidrodesoxigenación de hidrocarburos. Además, este tipo de catalizadores favorecen una hidrogenación-desoxigenación, mientras que los catalizadores de hidrotratamiento basados en sulfuros de Mo (CoMo y NiMo) favorecen una desoxigenación directa bajo condiciones de operación similares, lo que aumenta el consumo de hidrógeno.

Aunque las reacciones de HDO de diversos compuestos modelos de aceites de pirólisis han sido estudiadas con catalizadores de metales nobles, aún sigue falta una intensiva comprensión de los mecanismos de reacción, cinéticas y la naturaleza de los centros activos.

A pesar de tener un coste relativo superior a los catalizadores de sulfuros convencionales, los metales nobles tienen un gran potencial en las reacciones de HDO por tener una mayor actividad en condiciones moderadas de operación y un diseño más flexible. Además, el azufre no es necesario para llevar a cabo la activación del catalizador y tienen menor tendencia a la desactivación en presencia de agua (Gao y cols., 2014).

- **Otros catalizadores**

En este grupo se incluyen el resto de catalizadores empleados en reacciones de hidrogenación, y que no están incluidos en los otros dos grupos, como son los de metales comunes como Ni, Cu, Co o Fe, bien en forma soportada o en forma de aleación Raney (Wang y cols., 2013). Concretamente este tipo de catalizadores son empleados en procesos como la hidrogenación de grasas insaturadas, la hidrogenación de compuestos olefínicos cíclicos y aromáticos, la reducción de compuestos orgánicos, reacciones de desaminación, etc.

Catalizadores de fosfuros metálicos han sido empleados en estudios de HDO con compuestos fenólicos (como el anisol o guaiacol) (Li y cols., 2011)(Zhao y cols., 2011). En el caso del guaiacol se observó una conversión mucho mayor con catalizadores de fosfuros metálicos que con catalizadores convencionales de hidrotromiento (CoMo) (Zhao y cols., 2011). El catalizador de Ni₂P fue el más activo, al compararlo con otros fosfuros metálicos (Co₂P, WP, MoP, NiMoP) en la reacción de HDO con guaiacol o anisol (Li y cols., 2011)(Zhao y cols., 2011). Pero una de las claras desventajas de este tipo de catalizadores, al igual que pasaba con los catalizadores de hidrotromiento es que se pueden oxidar con agua, dando lugar al fosfato correspondiente que podría tapar los centros activos y provocar la desactivación del catalizador (Wang y cols., 2013).

- **Soportes**

A la hora de considerar el estudio de la estabilidad de cualquier tipo de catalizador se debe tener en cuenta la elección apropiada del catalizador, y la del soporte. Así se ha puesto de manifiesto en diversos trabajos que el comportamiento catalítico no depende sólo del metal, el soporte juega por tanto un papel fundamental.

Podemos clasificar los tipos de soporte en dos grandes grupos en función del tipo de material:

- **Soportes inorgánicos:** Alúmina, sílice, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de magnesio, sílice-alúmina amorfa, y varias zeolitas (Wang y cols., 2013).
- **Soportes orgánicos:** El principal soporte orgánico es el carbón activo. Su funcionamiento depende de variables como la distribución del tamaño de poros, grupos oxigenados superficiales y la cantidad de impurezas del carbón. La relación entre estas propiedades y su comportamiento como soporte es difícil de determinar.

▪ **Tipos de reactores empleados en los estudios de HDO**

La hidrodesoxigenación catalítica (HDO) ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, debido a su posible aplicación al refinado del aceite de pirólisis generado por la pirólisis de la biomasa. Para llevar a cabo este proceso existen diversas condiciones de operación, y se pueden emplear distintos catalizadores.

En la Tabla 2.2 se recoge un breve resumen de diferentes estudios de HDO en los últimos años, en los que se puede ver los distintos equipos experimentales empleados.

TABLA 2.2: Tipos de equipos de operación en las reacciones de HDO

<i>Autores</i>	<i>Año</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Equipo experimental</i>	<i>Condiciones de operación</i>	<i>Compuestos modelo</i>
Senol,	2007	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	Discontinuo	250 °C 7.5 MPa	Fenol
Bejblová	2005	Pd/C, Al ₂ O ₃ , Beta, ZSM-5	Discontinuo	130°C 6 MPa	Benzofenona
Van Ngoc Bui	2009	CoMo/ Al ₂ O ₃	Reactor de goteo	300 °C 4 MPa	Guayacol
Romero	2009	NiMoP/ Al ₂ O ₃	Reactor de flujo dinámico	340°C 7 MPa	Benzofurano, 2,3 dihidrobenzofur ano y 2-etilfenol
Senol	2007	NiMo CoMo/ γ - Al ₂ O ₃	Reactor de lecho fijo y discontinuo	250 °C 1.5 MPa 7 MPa batch	Heptanoato de metilo
Robert Wandas	1996	CoMo/Al ₂ O ₃	Discontinuo	360 °C 7 MPa	Cresol
Yang Yuncan	2008	MoS ₂	Discontinuo	320-360°C 2.8 MPa	Fenol, 4 metilfenol y 4 metoxifenol

Por otro lado, los equipos experimentales usados en los estudios publicados también varían, siendo el más comúnmente empleado el reactor discontinuo, debido a su sencilla puesta en marcha. También se han empleado otros tipos de reactores. El reactor continuo de lecho fijo, que es el tipo de reactor con el que se operará en esta tesis doctoral, ha sido estudiado por diversos autores. Se ha decidido emplear este tipo de configuración porque en los estudios experimentales permite diferenciar la influencia del tiempo de operación del catalizador, que puede causar su desactivación, con la del tiempo espacial. Además, este tipo de reactores, de carácter continuo, son los más fáciles de escalar a la práctica industrial.

2.2.2. Hidrodesoxigenación catalítica HDO con catalizadores de hidrotratamiento

Las reacciones de HDO con catalizadores de hidrotratamiento han sido ampliamente estudiadas por diversos autores. Senol y cols., estudiaron la HDO de diferentes compuestos oxigenados, centrándose en el estudio de ésteres alifáticos y aromáticos, con catalizadores de CoMo y NiMo soportados sobre γ -alúmina. Así demostraron que el agua formada durante la reacción tenía un efecto negativo sobre la conversión, siendo más acusada en el caso del catalizador de CoMo; en este caso el tipo de reactor empleado fue un reactor tubular. Comprobaron también que la adición de H_2S contribuyó a mejorar la actividad con los dos catalizadores empleados, aunque la conversión descendió en todos los casos estudiados (Şenol y cols., 2005). En otro estudio, empleando como compuesto modelo metil éster, demostraron que, aunque de nuevo se comportaba mejor el catalizador de NiMo, ambos catalizadores presentaron una desactivación con el tiempo (Şenol y cols., 2005). Los mismos autores también estudiaron el efecto de la adición de un agente de sulfuración para mantener la actividad del catalizador, así estudiaron el efecto de H_2S y CS_2 en ésteres alifáticos con los mismos catalizadores. Se encontró un efecto promotor de H_2S , atribuido a la acidez del catalizador, lo que mejora las reacciones de HDO, cosa que no ocurre con el CS_2 (Şenol y cols., 2007).

La influencia del agua formada a altas presiones sobre la actividad de las reacciones de HDO y las características físico-químicas del catalizador sulfurado de NiMo soportado sobre $\gamma - Al_2O_3$ se estudiaron en un reactor discontinuo. Así, el agua causó una disminución de la actividad catalítica en un tercio respecto de la actividad del catalizador fresco, sin embargo, no cambió la selectividad de hidrogenación-hidrogenólisis. El agua se constató como principal causa de una pequeña pérdida en la superficie específica del conjugado, debido a la cristalización del soporte de γ -alúmina en una fase de bohemita hidratada, aunque este fenómeno no puede explicar por completo la desactivación. Por otro lado, el contenido de metal, la dispersión, y el estado de sulfuración no se vieron afectados específicamente por el agua. La desactivación podría estar relacionada con la aparición de especies oxidadas de níquel en el agua. Se proponen dos interpretaciones: o bien la formación de una capa de sulfato inactiva, o el consumo de níquel como aluminato de níquel. (Laurent y Delmon, 1994). Como se ha constatado, el agua juega un papel fundamental en la desactivación de los catalizadores de hidrotratamiento en las reacciones de HDO.

Laurent y Delmon también estudiaron mezclas de diferentes grupos oxigenados (grupos cetónicos, carboxílicos, guayacoles) presentes en aceites de pirólisis con catalizadores CoMo y NiMo en un reactor discontinuo. La influencia de diferentes venenos o inhibidores, como agua,

amoniaco y sulfuro de hidrógeno también fueron estudiadas. En este caso, altas cantidades de agua tuvieron un efecto inhibitor muy leve sobre la reacción, el amoníaco inhibió fuertemente la conversión del grupo carboxílico en ésteres y la eliminación del grupo metoxi de guayacol, pero, sorprendentemente, la hidrogenación del grupo cetónico no se vio afectada. El sulfuro de hidrógeno deprimió la actividad del catalizador de NiMo para la conversión del grupo cetónico, pero no la del catalizador de CoMo. Estos resultados sugieren que la desoxigenación del grupo carboxílico pudo realizarse de manera selectiva a través de una decarboxilación, gracias a la selección del catalizador y un control de la presión de sulfuro de hidrógeno. Grupos cetónicos y grupos aldehído se podrían eliminar selectivamente por hidrogenación de alimentaciones de mezclas mediante la aplicación de una presión de amoniaco. (Laurent y Delmon, 1994).

Romero y cols., estudiaron en un reactor de lecho fijo la reacción de HDO del 2-etilfenol a 340°C y 7 MPa. Los fenoles y cresoles han sido ampliamente estudiados como compuestos modelo del aceite de pirólisis debido a que son uno de los componentes mayoritarios de estos. Como promotor de la actividad de los catalizadores de NiMo y CoMo se añadió en todos los experimentos disulfuro de dimetilo. La presencia de cobalto y níquel permitió aumentar la tasa de desoxigenación en todos los casos. Aunque se comprobó que los mecanismos de desoxigenación no eran los mismos, para el níquel se estableció un mecanismo de hidrogenación, mientras que el cobalto combinaba la hidrogenación y desoxigenación directa, siendo por tanto más efectiva la HDO del 2-etilfenol con catalizadores de CoMo (Romero y cols., 2010).

Massoth y cols., propusieron que los centros activos en la vía de desoxigenación directa consistían en centros libres de Mo (o Co), mientras que por hidrogenación los centros estaban saturados con S o SH. Esto concuerda con los resultados, siendo por tanto la vía de desoxigenación directa más inhibitora que la vía de hidrogenación con H_2S , el cual bloquea los centros libres por adsorción. (Massoth y cols., 2006)

El efecto de la adición de H_2S sobre la actividad y la estabilidad de los catalizadores de CoMo en las reacciones de HDO de fenol y anisol también fue estudiado por Viljava y cols. La presencia de H_2S hace disminuir fuertemente la actividad del catalizador sulfurado, dependiendo de la concentración de H_2S . Se comprobó que no se suprimía la vía de formación de compuestos aromáticos por hidrogenólisis, mientras que la conversión de hidrogenación-hidrogenólisis de alicíclicos se dio igual a bajas concentraciones de H_2S que en su ausencia. Esto apoya claramente el hecho de que existen dos tipos de centros de activos sobre los catalizadores en HDO. La sulfuración previa del catalizador no fue determinante para la desmetilación de anisol a fenol, a

pesar de que aumentó la actividad del catalizador. La desmetilación fue efectiva incluso sobre centros ácidos con el soporte de alúmina y sobre los grupos -SH formados en el catalizador de CoMo en presencia de H_2S . Además de la desulfuración y los cambios en la estructura del catalizador sulfurado, la formación de coque y la formación de compuestos de alto peso molecular disminuyeron la actividad, pero no afectaron a la selectividad de HDO. (Viljava y cols., 2000)

2.2.3. Hidrodesoxigenación catalítica HDO con catalizadores de metales preciosos

Wildshut y cols., probaron una gran variedad de catalizadores de metal precioso con diferentes soportes en reacciones de HDO con bioaceites, como Ru/C, Ru/TiO₂, Ru/Al₂O₃, Pt/C y Pd/C y los resultados se compararon con los obtenidos con catalizadores de hidrotratamiento sulfurados típicos, NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo a temperaturas entre 250 y 350 ° C y presiones de 100 y 200 bar. El catalizador de Ru/C demostró ser más activo que los catalizadores de hidrotratamiento clásicos (Wildschut y cols., 2009).

El guayacol, un compuesto derivado del fenol ampliamente estudiado en reacciones de HDO con catalizadores de hidrotratamiento, fue estudiado por Gao y cols., con cuatro catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Rh y Ru) soportados sobre carbón activo. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Los resultados mostraron una mayor actividad para el catalizador de Pt, con apenas desactivación durante 5 horas de reacción. La temperatura de operación óptima de trabajo para el catalizador de Pt fue de 300°C. Por último, a través de los estudios de caracterización se demostró que la formación de depósitos poliaromáticos, especialmente de compuestos con anillo condensados, es la causa más probable de desactivación del catalizador (Gao y cols., 2014).

El platino soportado sobre alúmina y sobre zeolitas tipo HY también fue empleado en la HDO del guayacol, en un reactor de lecho fijo a una presión de 1.4 bar y 300 °C. Se observó que con el soporte de zeolita, no se produjo desoxigenación, produciéndose únicamente reacciones de transalquilación. Nimmanwudipong y cols., al comparar ambos catalizadores, permitió identificar las reacciones catalizadas por la función ácida del catalizador, como las reacciones de transferencia del grupo metilo, y aquellas catalizadas por la función metálica, incluyendo la hidrogenación y HDO. Así, las reacciones de transalquilación observadas con el Pt/Al₂O₃ se atribuyeron a la parte ácida del catalizador, el soporte, γ -Al₂O₃ (Nimmanwudipong y cols., 2011).

Los mismos autores también observaron el mismo efecto de estos dos soportes al emplear anisol como compuesto modelo, con el soporte de zeolita HY además la conversión se redujo un 50% en tan solo una hora de reacción (Runnebaum y cols., 2011).

El guayacol también fue estudiado por Gutierrez y cols., con catalizadores en forma mono y bimetalica de Pd, Pt y Rh soportados sobre óxido de zirconio. Se comprobó que estos catalizadores eran activos para la HDO selectiva del guayacol a 100°C y 300°C, observándose una menor desactivación para el catalizador de Rh, y siendo su eficacia mejor o igual que la del catalizador sulfurado de hidrotratamiento convencional CoMo/Al₂O₃, los otros metales también resultaron tener una eficacia similar a la del catalizador convencional. En el caso del Rh, se observó que la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador fue menor que con el catalizador de CoMo/Al₂O₃ (Gutierrez y cols., 2009).

Elliott y cols., también estudiaron el guayacol junto con el furfural y ácido acético, como tres compuestos modelo representantes del aceite de pirólisis de biomasa con catalizadores de metales nobles, rutenio o paladio soportados sobre carbón activo, a temperaturas comprendidas entre 150°C y 300°C y una presión de trabajo de 138 bar. Los estudios se llevaron a cabo en un reactor discontinuo, teniendo cada experimento una duración de 4 horas. Se concluyó que sobre los tres compuestos modelo, tanto la temperatura de reacción como la naturaleza metálica del catalizador tuvieron un gran efecto sobre los productos de reacción formados. El catalizador de rutenio resultó ser más efectivo que el de paladio, y además es apto para trabajar a temperaturas más bajas (50-100°C). En las reacciones de hidrogenación con el catalizador de rutenio, a mayores temperaturas se producían reacciones de metanación por catálisis de la fase acuosa, cosa que no sucedió con el catalizador de paladio. Por tanto, aunque su actividad catalítica fuese menor y se necesitasen temperaturas superiores de operación se evitó la formación de metano y dióxido de carbono (Elliott y Hart, 2008).

Mochizuki y cols., también emplearon el soporte de SiO₂ para comparar varios catalizadores metálicos reducidos, como el Co, Pd, Pt, y Ni, y compararlos con un catalizador convencional de hidrotratamiento, CoMo/Al₂O₃, en la reacción de HDO del guayacol o material leñoso en un reactor discontinuo, con un rango de presión de trabajo entre 10-50 bar, y 300-350°C de temperatura. Se obtuvo una mayor conversión de guayacol con los catalizadores de Co, Pd y Ni al compararlo con el catalizador convencional de CoMo/Al₂O₃. Y fue el catalizador de Co/SiO₂ el que mostró una mayor HDO del guayacol y de la muestra de biomasa, siendo más activo para la desoxigenación directa del fenol a benceno (Mochizuki y cols., 2014).

El catalizador de paladio fue estudiado con detalle por Procházková en las reacciones de HDO empleando diferentes aldehídos como compuestos modelo. Estudió el efecto del soporte y de su acidez, carbón activo o zeolitas (ZSM-5 y beta), sobre la HDO de benzaldehído, así como el efecto del disolvente, la temperatura (30-130°C) y presión de operación (10-60 bar). Los estudios se llevaron a cabo en un reactor autoclave, concluyéndose que el catalizador menos activo fue el soportados sobre zeolitas ZSM-5 (Procházková y cols., 2007).

El furfural es uno de los numerosos compuestos oxigenados más comúnmente encontrados en el aceite de pirólisis, así Sitthisa y Resasco estudiaron su hidrodeseoxigenación, con tres catalizadores metálicos, Pd, Ni y Cu, soportados sobre SiO₂. Los estudios se realizaron en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas de 210-290°C. Concluyéndose que la distribución de los productos de reacción, dependió notablemente de la naturaleza metálica del catalizador. Siendo favorecida la descarbonilación con el catalizador de Pd para obtener furano, y posterior hidrogenación del doble enlace $C = C$. Con el Cu, se favorece principalmente una hidrogenación del enlace $C = O$ para formar el alcohol correspondiente. Y con el Ni tras la descarbonilación y obtención del furano, se produce la apertura del anillo por ruptura del enlace $C - O$, obteniéndose butanal, butanol, butano. Así, los diferentes productos de reacción formados se explican por las diferentes fuerzas de interacción del anillo de furano con la superficie del metal, y el tipo de intermedios de superficie que cada metal es capaz de estabilizar (Sitthisa y Resasco, 2011).

Según la revisión bibliográfica que se ha realizado, se observa que la hidrodeseoxigenación de compuestos oxigenados, se ha centrado principalmente en el estudio de compuestos fenólicos, y sus derivados, como el guayacol, compuesto ampliamente estudiado como el fenol, con variedad de catalizadores, tanto de hidrotatamiento como de metal precioso soportado. En esta tesis se pretende extender el estudio de las reacciones de HDO a compuestos aromáticos oxigenados poco estudiados, con diferentes grupos funcionales, que permitan dar una visión más global de la posible aplicación industrial al aceite de pirólisis de la HDO como técnica viable de refino.

Además, la desactivación de catalizadores, y el estudio exhaustivo de las posibles causas de desactivación en las reacciones de HDO, no ha sido ampliamente estudiada para los compuestos que en esta tesis se tratan y los catalizadores empleados. Además, los pocos estudios que se han realizado con otros compuestos, o bien emplean reactores discontinuos, que tienen la ventaja de la facilidad de operación en planta piloto, pero escasa utilidad a nivel industrial, o bien los tiempos de reacción no son lo suficientemente largos, como para asegurar que sobre el

catalizador no se produce una pérdida de actividad catalítica. Por ello, un estudio de desactivación requiere tiempos de reacción largos, de al menos 60 horas, como en los experimentos que se realizan en esta tesis, que son difícilmente contrastables con otros estudios, debido a como ya se ha mencionado los excesivamente cortos tiempos de reacción, que no aseguran que no se produzca una desactivación del catalizador.

2.3. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

La estabilidad de los catalizadores en el medio de reacción es muy importante para su utilidad práctica. Un catalizador estable puede utilizarse durante periodos de tiempo largos sin necesidad de ser sustituido. Si el catalizador se desactiva rápidamente, y especialmente cuando esta pérdida de actividad es difícilmente reversible, el proceso puede ser económicamente inviable, al suponer su sustitución periódica un coste demasiado elevado.

Dada la naturaleza de los compuestos a oxigenar y las condiciones de operación reductoras, se considera que la formación de depósitos carbonosos es la principal causa de desactivación, aunque existen otras causas posibles de desactivación que veremos a continuación.

Los catalizadores de paladio, platino, rutenio y rodio encuentran su mayor aplicación en la hidrogenación de compuestos orgánicos de la llamada química fina, las hidrogenaciones de compuestos aromáticos, el refinado de petróleo, la producción de acetaldehído por oxidación de eteno, la hidrogenación selectiva de acetileno a etileno, y actualmente se ha incrementado su uso como catalizadores para el tratamiento de emisiones gaseosas procedentes de vehículos. Debido a esto, los fenómenos de desactivación y envenenamiento de los catalizadores de metal precioso soportado tienen una gran repercusión en la industria química, lo que exige un entendimiento de los procesos de desactivación para optimizar las condiciones de operación.

2.3.1. Envenenamiento

La desactivación por este mecanismo ocurre cuando ciertas moléculas presentes en el medio denominadas venenos se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos, disminuyendo el número de éstos disponibles para la reacción principal.

Así, un veneno es una sustancia que se absorbe sobre los centros activos del catalizador, provocando una capacidad nula de los centros activos o una competencia con los reactivos de la reacción dada. El veneno puede ser un reactivo, intermedio de reacción o producto formado,

así como cualquier compuesto extraño presente en la alimentación. El resultado es una disminución de la actividad del catalizador. Se asume que durante el envenenamiento la estructura básica de los centros activos no varía (Furimsky y Massoth, 1999).

Normalmente, el veneno suele ser una impureza contenida en la alimentación, y como resultado del envenenamiento, la actividad desciende a medida que aumenta el contenido de veneno en el catalizador, pudiendo existir diferentes tendencias, dependiendo de si el envenenamiento ocurre uniformemente en toda la masa del catalizador o avanza de forma progresiva desde el exterior hacia interior.

El envenenamiento causado por el agua formada durante la reacción puede ser importante como hemos visto en reacciones de HDO con catalizadores de hidrot ratamiento, pero rara vez se produce este tipo de envenenamiento al trabajar con catalizadores de metal precioso soportado.

En ocasiones, también los propios reactivos o productos de la reacción pueden actuar como venenos, denominándose al proceso en este caso *auto envenenamiento*. Por ejemplo, en las reacciones que ocurren en el convertidor catalítico de un coche, el propio CO o los hidrocarburos inquemados que deben eliminarse actúan a determinadas temperaturas como venenos adsorbidos sobre los centros activos, frenando la actividad de los catalizadores de Pt/Pd/Rh en el convertidor. En estos casos el proceso de auto envenenamiento suele ser reversible, es decir, al incrementar la temperatura los compuestos envenenados se desorben, participando en la reacción principal a la vez que librea n los centros activos del catalizador.

2.3.2. Sinterización

Un aumento del tamaño de las cristalitas del metal provoca una disminución del área de metal disponible para la reacción, a este fenómeno se le conoce como sinterización. Este tipo de desactivación es una de las principales causas que puede provocar una desactivación total del catalizador, y hacer que el proceso resulte poco económico.

La sinterización normalmente suele ser irreversible, y se ve afectada por la presión, temperatura, el metal y su dispersión, la presencia de promotores o impurezas y las propiedades del soporte (textura, área superficial, porosidad). El crecimiento de cristalitas se favorece en presencia de vapor de agua y a temperaturas superiores a 500°C. La formación de compuestos volátiles que se pueden producir en condiciones moderadas, como los haluros metálicos, puede

dar lugar a la pérdida del metal, aunque la vaporización del metal tenga lugar a altas temperaturas, por lo que se pueden favorecer las reacciones de sinterización debido a la formación y migración de estos compuestos. De todas formas, las condiciones de trabajo empleadas en la presente tesis hacen que sea muy difícil que se alcancen las temperaturas necesarias para la volatilización de estos compuestos.

2.3.3. Ensuciamiento o deposición de carbón

La desactivación de catalizadores por deposición de compuestos carbonosos es un problema muy común y de gran importancia industrial. Se pueden depositar diferentes especies de coque, que influyen de modo distinto sobre la actividad del catalizador para un proceso dado. Las condiciones de operación para el tratamiento de materia orgánica en una atmósfera reductora son de alto riesgo para la formación de coque. Por otro lado, es necesario considerar la deposición de coque tanto sobre las partículas metálicas como sobre el soporte.

Furimsky y Massoth señalaron que hay tres etapas para la desactivación del catalizador: la desactivación inicial causada por coque, la deposición del metal y por última la obstrucción de los poros (Furimsky y Massoth, 1999).

Se sabe que la desactivación por deposición de carbón es uno de los principales desafíos para las reacciones de HDO, así, este tipo de desactivación guarda una estrecha relación con la estructura de catalizador (Netzel y cols., 1996), puesto que las reacciones de polimerización (principales reacciones que conducen a la formación de depósitos carbonosos) tienden a ocurrir sobre la superficie del catalizador, lo que reduce significativamente los centros activos por competición con el reactivo. Debido a esto las propiedades de la alimentación adsorbida tienen un efecto importante en la formación de coque.

Existen alimentaciones con alto contenido de precursores de coque. (Laurent y Delmon, 1994) demostraron que algunos fenoles son precursores importantes de coque, como por ejemplo, metoxifenol, hidroxifenol, fenol o metilanol. Teniendo en cuenta esto, puede ser necesario un pretratamiento del catalizador para evitar en gran medida la desactivación del catalizador por formación de depósitos carbonosos (Furimsky y Massoth, 1999).

Furimsky y Massoth también afirman que además de la composición de la alimentación y las propiedades del catalizador, la severidad de las condiciones de operación es otro factor importante que afecta a la formación de coque, como la presión de hidrógeno, la temperatura

de reacción y el tiempo de contacto. Gualda y Kasztelan demostraron que la desactivación por coque disminuyó con el aumento de la presión de hidrógeno, la temperatura de reacción y el tiempo de contacto, es decir, como resultado de la eliminación de precursores de coque y de una mejora de la hidrogenación del coque depositado sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, el diseño de catalizadores de HDO activos y estables que además se puedan utilizar con un consumo de hidrógeno mínimo y bajo condiciones suaves de reacción sigue siendo un gran desafío hoy en día (Gualda y Kasztelan, 1996).

La coquización se previene optimizando la acidez de los catalizadores, purificando la alimentación de precursores de coque y, en el caso de las reacciones de hidrogenación, operando con altas relaciones hidrógeno/hidrocarburo. El coque se puede eliminar mediante combustión con aire a baja temperatura.

3. OBJETIVOS

3.1. CONTEXTO DE LA TESIS DOCTORAL.....	53
3.2. OBJETIVOS CONCRETOS DE LA TESIS DOCTORAL	54

3.1. CONTEXTO DE LA TESIS DOCTORAL

La presente tesis doctoral se enmarca dentro del proyecto del Plan Regional de Investigación del Principado de Asturias: *“Desoxigenación catalítica de derivados de la biomasa para la producción de combustibles”* PEC-2008-2009. El trabajo está por tanto, encaminado al estudio de la hidrodeshoxigenación catalítica de fracciones orgánicas procedentes de biomasa para su utilización como combustibles o carburantes, y en particular compuestos modelo de tipo aromático y oxigenado, con catalizadores de metal precioso soportado, determinación de la influencia de las principales condiciones de operación en la conversión, y selectividad de los catalizadores. Se prestara especial atención a la estabilidad de los catalizadores, determinación de las causas de su posible desactivación, y su correlación con la estructura del catalizador y condiciones de operación.

El aumento de la demanda de combustibles, el gran incremento del precio del petróleo y las restricciones en las emisiones de gases de efecto invernadero han hecho aumentar mucho el interés en la obtención de combustibles a partir de la biomasa. Los dos procesos actualmente establecidos con este fin, fermentación de azúcares a etanol de bioetanol y obtención de biodiesel por transesterificación de grasas con alcoholes ligeros, presentan un potencial limitado, y pueden provocar encarecimientos en el precio de los alimentos. Por otra parte, la pirólisis es un proceso muy atractivo, especialmente para la obtención de combustibles líquidos. En un proceso de pirólisis de biomasa se trata de maximizar la fracción líquida, a la que se denomina aceite de pirólisis o bioaceite (bio-oil).

La biomasa, a diferencia del petróleo y el carbón, tiene un alto contenido en oxígeno, por lo que los aceites de pirólisis de biomasa contienen una cantidad importante de oxígeno, lo que les hace poco apropiados como combustible y dificulta el tratamiento posterior de este aceite. Por ello es necesario someterlos a procesos de desoxigenación, concretamente en este trabajo se optará por el proceso de hidrodeshoxigenación. Los procesos típicos de hidrodeshoxigenación usados en la industria del petróleo, utilizan sulfuros de metales de transición a altas presiones de hidrógeno, pero su aplicación al aceite de pirólisis presenta serios problemas, debido a la alta concentración de compuestos oxigenados en el aceite de pirólisis y al efecto negativo del agua generada en la reacción.

Debido a esto, los catalizadores basados en metales nobles pueden ser una solución atractiva para el tratamiento de estos aceites, dada su baja concentración en compuestos sulfurados. Además en estudios realizados por nuestro grupo de investigación en hidrodechloración, se

estableció que los catalizadores con mejor comportamiento son los de paladio soportado sobre alúmina, siendo más activos y resistentes a la desactivación, y operando de forma más estable que los catalizadores de hidrotratamiento convencionales. Por ello, se decidió emplear catalizadores de metal precioso soportado para tratar la hidrodeshidrogenación catalítica en la presente tesis doctoral, ya que además presentaron una alta actividad para la HDO de una gran variedad de compuestos oxigenados.

3.2. OBJETIVOS CONCRETOS DE LA TESIS DOCTORAL

El objetivo general de este trabajo es el estudio de la hidrodeshidrogenación (HDO) catalítica de compuestos aromáticos oxigenados modelo, presentes en ciertas fracciones orgánicas procedentes de biomasa para su posible utilización como combustibles o carburantes. El estudio se realizará en un reactor de lecho fijo que opera en continuo, que permite un mejor estudio de los fenómenos de desactivación que los reactores discontinuos.

En particular, los objetivos específicos de esta Tesis son los siguientes:

1. Estudio de la desactivación de los catalizadores de metal precioso soportado (Pd, Pt, Rh y Ru), en las reacciones de hidrodeshidrogenación para dos compuestos aromáticos oxigenados, representantes de dos grupos funcionales diferentes, alcohol bencílico y acetofenona.
2. Determinación de la influencia de las principales condiciones de operación sobre la desactivación de los catalizadores utilizados en la hidrodeshidrogenación de acetofenona con platino soportado sobre alúmina (presión, temperatura, pretratamiento del catalizador, caudal de hidrógeno, influencia del tipo de soporte).
3. Estudio de la desactivación de los catalizadores empleados mediante diferentes técnicas de caracterización (porosimetría de fisisorción de nitrógeno, técnicas de oxidación a temperatura programada (TPO), microscopía electrónica de transmisión (TEM)), y propuesta de métodos de regeneración para recuperar la actividad catalítica perdida por el catalizador.
4. Determinación de la influencia del grupo funcional sobre la actividad de los catalizadores de platino y de paladio soportados sobre alúmina, ampliación del estudio a otros compuestos oxigenados, anisol, benzaldehído y acetato de fenilo.

Para ello se estudiará la HDO de los siguientes compuestos aromáticos: acetato de fenilo, acetofenona, alcohol bencílico, anisol y benzaldehído.

5. Estudio de las cinéticas de las reacciones de hidrodeshidrogenación de los compuestos cuya hidrodeshidrogenación catalítica sobre catalizadores de metal precioso soportado se ha observado que es más estable.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIALES.....	59
4.2. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS.....	61
4.2.1. Análisis cuantitativo: Cromatografía de gases con detector de ionización de llama.....	61
4.2.2. Análisis cualitativo: Cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas.....	65
4.3. CATALIZADORES.....	66
4.3.1. Catalizadores comerciales.....	66
4.3.2. Catalizadores preparados en el laboratorio.....	67
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	68
4.4.1. Determinación del área BET y del volumen de poro.....	68
4.4.2. Técnicas de reacción/adsorción a temperatura programada.....	71
4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	73
4.5. REACTOR DE LECHO FIJO ISOTÉRMICO.....	74
4.5.1. Dispositivo experimental.....	74
4.5.2. Procedimiento experimental.....	77

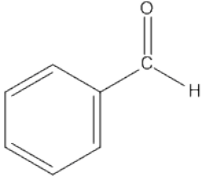
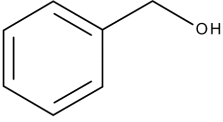
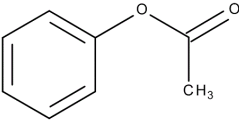
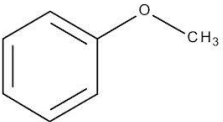
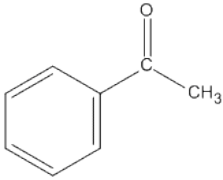
4.1. MATERIALES

Los materiales utilizados pueden dividirse en reactivos, gases para cromatografía y catalizadores.

Los reactivos empleados han sido hidrógeno, benzaldehído, alcohol bencílico, anisol, acetofenona y acetato de fenilo y como disolventes se han empleado n-heptano y metilciclohexano, en función del reactivo empleado.

En la Tabla 4.1 se incluyen las estructuras moleculares de los reactivos orgánicos empleados.

TABLA 4.1: Estructura molecular de los reactivos empleados

REACTIVO	ESTRUCTURA MOLECULAR	SUMINISTRADOR	PUREZA
<i>Benzaldehído</i>		Sigma Aldrich	98%
<i>Alcohol bencílico</i>		Merck	99%
<i>Acetato de fenilo</i>		Merck	98%
<i>Anisol</i>		Merck	99%
<i>Acetofenona</i>		Merck	98%

Las propiedades del benzaldehído, alcohol bencílico, anisol, acetofenona y acetato de fenilo se muestran en la Tabla 4.2:

TABLA 4.2: Propiedades de los reactivos empleados

Propiedad física	Benzaldehído	Alcohol bencílico	Acetato de fenilo	Anisol	Acetofenona
Masa molecular (g/mol)	106.13	56	136.1	108.14	120.1
Densidad relativa (a 20 °C) (g/cm ³)	1.05	1.04	1.07	0.99	1.03
Solubilidad en agua	0.3g/100g	4g/100g	Parcialmente miscible	Escasa	Escasa
Punto de fusión	-26 °C	-15 °C		-37°C	20°C
Punto de ebullición	178 °C	205 °C	195 °C	155°C	202°C

En cuanto a los disolventes usados, n-heptano y metilciclohexano, sus propiedades más características se incluyen en la Tabla 4.3:

TABLA 4.3: Propiedades de los disolventes empleados

Propiedad física	n-heptano	Metilciclohexano
Masa molecular (g/mol)	100.21	98.21
Aspecto y color	Líquido incoloro y volátil	Líquido incoloro
Solubilidad	<0.1g/100ml	ninguna
Punto de fusión	-90 °C	-126.7 °C
Punto de ebullición	98 °C	101 °C
Presión de vapor (kPa)	4.8 a 20°C	5.73 a 25°C
Densidad relativa de vapor	3.46	3.40

Los disolventes se han elegido en función de diferentes criterios, es decir, se buscó en primer lugar que los disolventes fuesen compuestos orgánicos saturados, para minimizar el consumo de hidrógeno durante la reacción de hidredoxigenación. Además, se comprobó que no hubiese solapamiento de picos en el cromatograma de los distintos reactivos empleados. Por último, se encontró un problema de solubilidad en el caso del alcohol bencílico con el disolvente de n-heptano, por ello, se decidió usar metilciclohexano con este reactivo, en el que si fue fácilmente soluble, y cumplía además el resto de criterios del n-heptano.

El hidrógeno se toma de una línea de alta presión conectada a una botella, con una pureza del 99,99%.

Los gases para cromatografía utilizados han sido helio como gas portador en la columna, e hidrógeno y aire para alimentar la llama del detector FID, además de nitrógeno para realizar el “*make up*” en el equipo.

4.2. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS

El efluente de reacción, se analizó tanto de manera cualitativa como cuantitativa por cromatografía de gases.

4.2.1. Análisis cuantitativo: Cromatografía de gases con detector de ionización de llama

El análisis cuantitativo de los compuestos químicos implicados en las diferentes reacciones de HDO se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases de la marca Shimadzu GC-17A equipado con una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0,25 μm de película de fase estacionaria. La columna está compuesta por un 95% de dimetilpolisiloxano y un 5% de difenilpolisiloxano. Esto da lugar a que la columna tenga características no polares. El intervalo de temperatura de trabajo de la columna se encuentra entre -60°C y 300°C .

En cromatografía de gases, el detector de ionización de llama (FID) Figura 4.1, es uno de los detectores más extensamente utilizados y más aplicables, debido a su elevada sensibilidad (10^{-13} g/s), gran intervalo lineal de respuesta (de 10^7), y bajo ruido. En un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para encenderse eléctricamente.

La mayoría de compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector, se aplica una diferencia de potencial, y para la medición de la corriente resultante (de unos 10^{-12}A) se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia.

En los compuestos con carbono se observa que el número de iones que se ionizan en la llama es aproximadamente igual al de átomos de carbono transformados en la llama. El detector FID, responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, es un sistema *sensible* a la masa, más que un sistema sensible a la concentración. En consecuencia,

una ventaja es que los cambios en el caudal de la fase móvil tienen poco efecto sobre la respuesta del detector. Una desventaja, es que es un detector destructivo de la muestra.

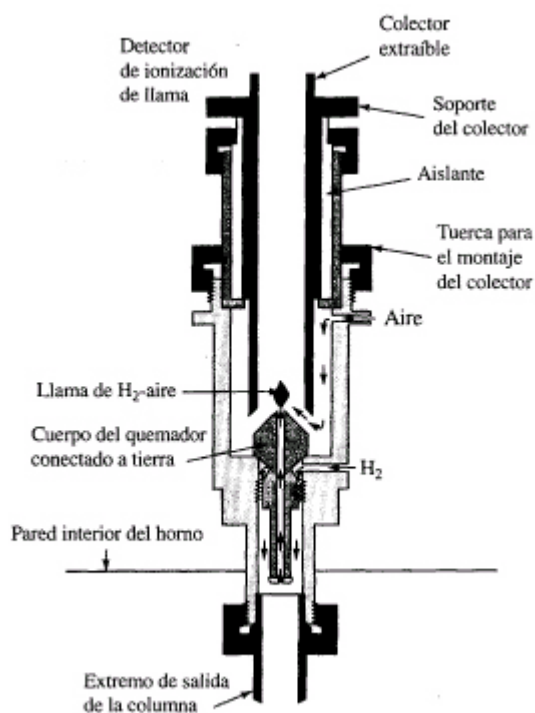


FIGURA 4.1: Detector de ionización de llama (FID) (Hewlett-Packard Company)

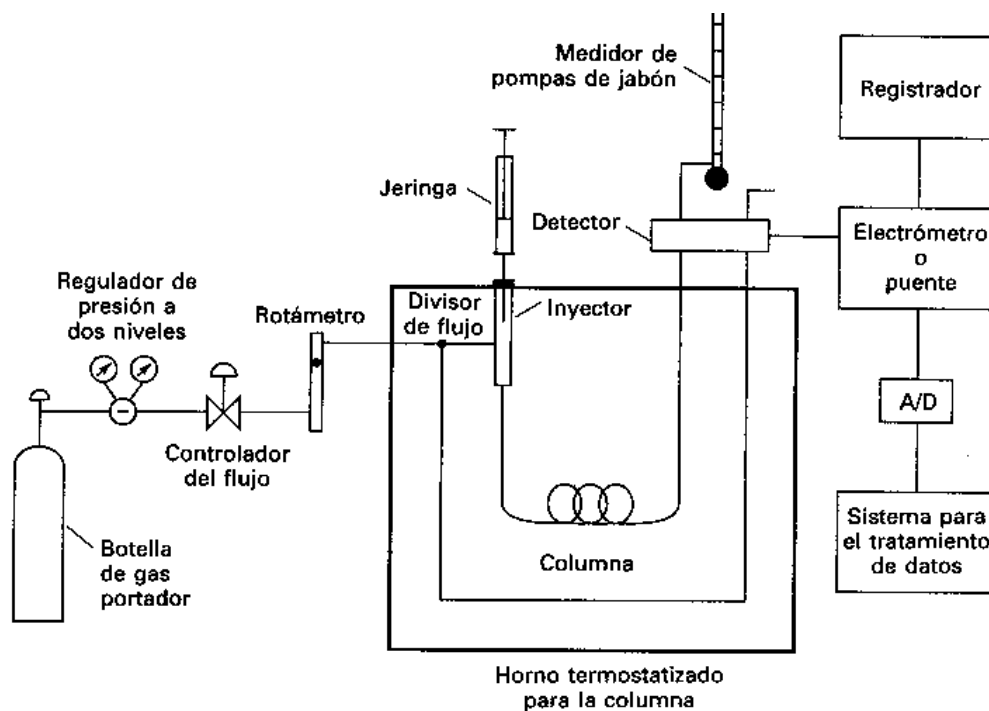


FIGURA 4.2: Dispositivo general de un cromatógrafo de gases (Skoog Douglas y Leary James, 1994)

Los componentes básicos de un cromatógrafo se muestran en la Figura 4.2. Obsérvese que el caudal de gas se divide antes de entrar a la columna. Este tipo de disposición se utiliza cuando el detector empleado mide un cambio en las propiedades de la corriente de gas por la presencia de las moléculas de analito. Normalmente no se utilizan divisores de caudal con otros tipos de detectores.

Los datos enviados por cromatógrafo y detector son registrados en un PC mediante el programa “Class VP 4.3” específico para este cromatógrafo.

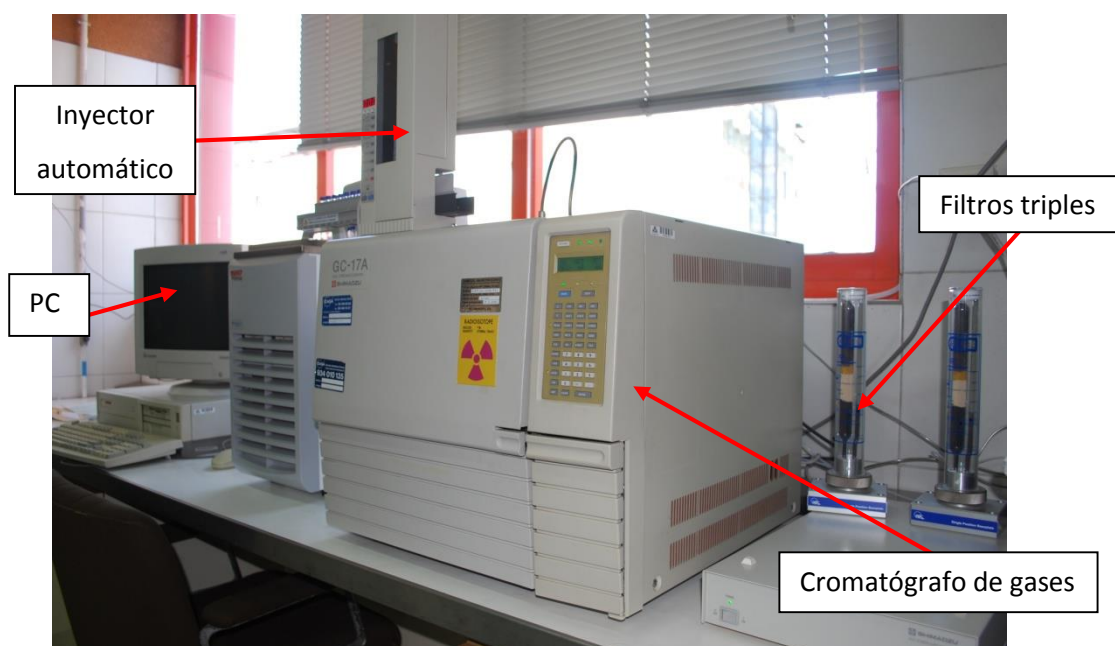


FIGURA 4.3: *Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A*

El cromatógrafo Shimadzu GC-17A lleva acoplado, como se ve en la Figura 4.3, un inyector automático, Shimadzu AOC-20i, que cuenta con una capacidad para 14 viales. El primer vial, de 5 ml, se carga con el disolvente empleado en la reacción correspondiente (n-heptano o metilciclohexano) para lavar la jeringa con la que se inyecta la muestra en cada inyección; el segundo vial se usa para desechar las cargas que no son inyectadas en el cromatógrafo. Por tanto, el inyector automático permite analizar 12 muestras seguidas, en viales de 2 ml. Además, permite ajustar automáticamente el número de repeticiones por muestra y el volumen que se quiera inyectar cada vez, así como el número de lavados de la jeringa con el disolvente elegido y el número de lavados de la propia jeringa en la muestra, antes de ser introducida.

El cromatógrafo también lleva instalado en las líneas de helio y nitrógeno de entrada al mismo filtros triples capaces de retener el oxígeno, la humedad e hidrocarburos que vengan como impurezas de los gases de análisis, consiguiendo niveles de pureza de 99.99990%. Ésta instalación se ha realizado para que el detector trabaje en las condiciones óptimas establecidas, ya que los gases que lleguen a él deben estar limpios de impurezas.

- Condiciones de trabajo

Las condiciones de trabajo empleadas en el cromatógrafo, incluyendo la relación de “split”, que representa la fracción de la muestra que, una vez volatilizada se purga al entrar en el cromatógrafo (por ejemplo, una relación de “split” 33:1 significa que de cada 33 partes de la muestra, 1 se introduce y el resto se purgan y no entran a la columna), se recogen en la Tabla 4.4.

Dado que los puntos de ebullición de los reactivos empleados; benzaldehído, alcohol bencílico, acetato de fenilo, acetofenona, anisol y los disolventes van desde los 98°C del n-heptano hasta los 205°C del alcohol bencílico, es recomendable el uso de la técnica de temperatura programada, identificada como CGTP, que se caracteriza por el uso de rampas de temperatura, en lugar de realizar el cromatograma a temperatura constante.

TABLA 4.4: Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC-FID

INYECTOR	Split: 33:1			
	Temperatura: 220 °C			
	Caudal del gas portador (He): 1.1 mLN/min			
COLUMNA	T (°C)	Velocidad rampa (°C/min)	Tiempo de mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
	60		2	2
	140	10	2	12
DETECTOR (FID)	Temperatura: 220°C			
	Sensibilidad: Rango: 0, Polaridad: 2, Corriente: 0			

Para llevar a cabo el análisis de muestras líquidas se empleó la técnica del patrón interno para eliminar inexactitudes en la inyección de un volumen de muestra constante, debidas a un

incorrecto funcionamiento del “split”, a que la cantidad inyectada sea un poco diferente algunas veces, etc. El pico del patrón interno ha de tener un área próxima a la del compuesto a determinar, estar próximo a los picos a determinar, no ser muy volátil, no solaparse con otros picos, etc. [Dabrio, 1973]. En este caso concreto, se optó por el decano, puesto que es un compuesto que no se solapa con otros picos, al ser mucho menos volátil que el resto de los compuestos empleados, y al ser un compuesto orgánico se detecta muy bien por el FID, en condiciones similares al resto de compuestos. Este patrón interno se añade en cantidad de 200 μL por cada 1200 μL de muestra en cada vial de cromatografía de 2 mL.

4.2.2. Análisis cualitativo: Cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas

Para llevar a cabo el análisis cualitativo de los productos de reacción con los diferentes reactivos utilizados en las reacciones de HDO se utilizó un cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas. El cromatógrafo de masas (GC-MS) es de la marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Ultra, equipado con un columna capilar HP-5MS de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μm de película de fase estacionaria.

Para llevar a cabo la ionización de la muestra dentro del espectrómetro de masas existen distintos métodos, siendo el del impacto electrónico el más comúnmente empleado. Este sistema de ionización se basa en bombardear las moléculas con electrones con una cierta energía, provocando la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y por tanto ionizándolas. No solo se forman moléculas ionizadas o iones moleculares (M^+) también se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. En función de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización, habrá un tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos. Las moléculas después de ser ionizadas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ion será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico, y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado.

- Condiciones de trabajo

Como se ha comentado en el apartado anterior, también se trabajará con un programa de rampas de temperatura para realizar el análisis cualitativo de los compuestos. Así, las condiciones de trabajo en el GC-MS se incluyen en la Tabla 4.5.

TABLA 4.5: *Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC-MS*

INYECTOR	Split: 11.4			
	Temperatura: 280 °C			
	Caudal del gas portador (He): 1.77 mLN/min			
COLUMNA	T (°C)	Velocidad rampa (°C/min)	Tiempo de mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
	60		1	1
	80	5	1	6
	280	40	0	11
DETECTOR (MS)	Temperatura de la fuente: 200°C			
	Temperatura de la interfase: 250°C			
	Modo barrido masas carga: Scan m/z: 43-500			

4.3. CATALIZADORES

Los catalizadores que se han utilizado en esta investigación pueden dividirse en dos grupos; catalizadores comerciales y catalizadores preparados en el laboratorio.

4.3.1. Catalizadores Comerciales

Los catalizadores comerciales están constituidos por un metal noble, paladio, platino, rutenio o rodio, como fase activa, soportados sobre γ -alúmina, con configuración en cáscara de huevo, o carbón activo granular. Todos ellos presentan un contenido en metal del 0,5 % en peso, y fueron sometidos a un tratamiento de reducción por el fabricante, con el fin de resultar activos en reacciones de hidrogenación, por lo que se presentan reducidos y secos. En la Tabla 4.6 se

recoge la denominación utilizada para cada catalizador comercial usado en las distintas reacciones, así como su descripción.

TABLA 4.6: Catalizadores comerciales

Catalizador	Código - Marca	Descripción
Pd/Al ₂ O ₃	Engelhard ESCAT 14	0.5% peso Pd soportado sobre esferas Al ₂ O ₃
Pt/Al ₂ O ₃	Engelhard ESCAT 26	0.5% peso Pt soportado sobre esferas Al ₂ O ₃
Ru/Al ₂ O ₃	Engelhard ESCAT 46	0.5% peso Pt soportado sobre esferas Al ₂ O ₃
Rh/Al ₂ O ₃	Engelhard ESCAT 36	0.5% peso Rh soportado sobre esferas Al ₂ O ₃
Pd/C	Engelhard ESCAT 18	0.5% peso Pd soportado sobre carbón activo granular
Pt/C	Engelhard ESCAT 28	0.5% peso Pt soportado sobre carbón activo granular

4.3.2. Catalizadores preparados en el laboratorio

Los catalizadores preparados en el laboratorio consistieron en una fase activa de platino, con dos tipos de soportes, óxido de titanio (TiO₂) y óxido de silicio (SiO₂) ambos con un 5% en peso de ambos metales. Los dos soportes fueron tamizados al tamaño de partícula deseado, 100-250 μm y posteriormente fueron caracterizados texturalmente mediante fisorción con nitrógeno. Los datos obtenidos se pueden ver en la Tabla 4.7.

TABLA 4.7: Características texturales de SiO₂ y TiO₂

Características texturales	Soportes	
	<i>SiO₂</i>	<i>TiO₂</i>
Área BET (m²/g)	149	48
Volumen mesoporos (BJH, cm³/g)	0.78	0.38
Diámetro medio poro (A^o)	213	255

Como sal precursora en los dos casos se empleó $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Tras su disolución con agua destilada con una concentración de 0.0127 g/ml, se procedió a impregnar por vía seca lentamente sobre el soporte un volumen determinado de la sal precursora que se determina en función del volumen de poro del soporte empleado y de la masa de soporte que se vaya a preparar. Como se prepararon 10 g de catalizador, con un 5% en peso, la cantidad de soporte sería de 9.95 g en los dos casos. Posteriormente el sólido se secó a temperatura ambiente durante 2 horas, y luego se secó en estufa a 100 °C durante 12 horas. Finalmente el catalizador fue calcinado en atmosfera de aire en una mufla a una temperatura de 550°C durante 2 horas.

Por otro lado, se ha empleado vidrio Pírex molido y tamizado, como inerte en el reactor, acompañando al catalizador, incluyendo siempre la misma masa de este que de catalizador. Además se rellenó el resto del reactor con bolas de vidrio de 1 mm de diámetro, de la marca comercial Sartorius Stedim Biotech.

4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

El conocimiento de la composición global, superficial, estructural y morfológica del catalizador es esencial para su posterior aplicación, dado que finalmente su actividad será función de muchas de estas propiedades. Así la caracterización es necesaria tanto para definir el tipo de catalizador como para saber el estado en el que se encuentra un catalizador después de su uso. Dado que la vida de un catalizador puede durar de minutos a años antes de ser regenerado o cambiado, la caracterización proporcionará el grado del cambio sufrido por el catalizador y la oportunidad de su regeneración o cambio.

En el presente trabajo se han empleado tres técnicas de caracterización de catalizadores: la fisisorción de nitrógeno, para determinar el área específica o área BET y el volumen de poro del catalizador, y la oxidación a temperatura programa TPO, para determinar la formación de depósitos de coque en el catalizador usado, así como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la dispersión de la fase activa.

4.4.1. Determinación del área BET y del volumen de poro

La superficie específica y el volumen de poros son propiedades de gran importancia en relación con la actividad del catalizador. Su determinación se basa en la realización de

experimentos de adsorción de gases de tamaño de molécula conocido. En este caso el gas es nitrógeno, y la técnica se conoce con el nombre de fisorción de nitrógeno.

- Superficie específica

Las moléculas de nitrógeno a baja temperatura (adsorbato) tienden a formar una monocapa sobre la superficie de un sólido poroso (sustrato, adsorbente), que depende únicamente del tamaño de la molécula de N₂, que es un estándar conocido (0.162 nm²), disponiéndose tan adyacentemente como pueden e independientemente de la estructura atómica del sustrato.

La ecuación que expresa esta aproximación se debe a Brunauer, Emmet y Teller (conocida como ecuación BET), que en forma lineal se escribe como sigue:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P^0}$$

Donde P es la presión de equilibrio para el recubrimiento de una determinada superficie; P_0 es la presión de vapor de N₂ a la temperatura de medida; V representa el volumen de nitrógeno adsorbido; V_m es el volumen requerido para cubrir la superficie con una monocapa del adsorbato; y C es una constante.

El experimento se lleva a cabo midiendo la cantidad de N₂ adsorbido a -196°C (temperatura del nitrógeno líquido) sobre una muestra, en función de la presión parcial de N₂ en la muestra (hasta $P/P_0 = 0.2$), ya que conforme se incrementa la presión la cantidad adsorbida será mayor. Así, se obtiene la correspondiente isoterma de adsorción, que se encuentra linealizada según la ecuación anterior, por lo que a partir del valor de la ordenada en el origen y de la pendiente es posible calcular el valor de V_m , a partir del cual se calcula la superficie específica del catalizador mediante la siguiente expresión:

$$S_{BET} = V_m (cm^3/g) \frac{N}{V_{N_2}} (moléculas/cm^3) \times A (m^2/molécula)$$

Donde, A es el área de una molécula de nitrógeno y N/V_{N_2} es el número de Avogadro por unidad de volumen de gas.

Para materiales mesoporosos (tamaño 2-50 nm como óxidos metálicos) se emplea el área BET, pero cuando se deben caracterizar materiales microporosos (<2 nm como carbones

activos) el área BET teóricamente no sería del todo aplicable, por lo que se emplea más correctamente el área de Langmuir.

- Volumen de poros

Si se continúa el experimento de adsorción de nitrógeno hasta presiones más elevadas que las anteriores, se puede obtener información acerca de la distribución del tamaño de poros y del volumen total de poros. Esto es así porque el llenado de los poros con nitrógeno condensado más allá del punto de la monocapa está relacionado con el radio de los poros y la presión del gas; los poros de tamaño más pequeño se llena más fácilmente con nitrógeno condensado. La distribución del tamaño de poros se calcula a partir del algoritmo de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Este método usa las ecuaciones de Harkins y Jura y la ecuación de Kelvin para estimar los efectos capilares en un sólido poroso. La ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\sigma_{N_2}V_{N_2}}{r_K RT}$$

Donde V_{N_2} es el volumen molar, σ_{N_2} es la tensión superficial del líquido y r_K es el radio de poro Kelvin. Esta ecuación sólo es válida para poros mayores de 1.8 nm, así la aproximación de BJH sólo puede emplearse en materiales mesoporosos. Para sólidos microporosos el volumen de poro se determina teóricamente mediante el método t-Harkins.

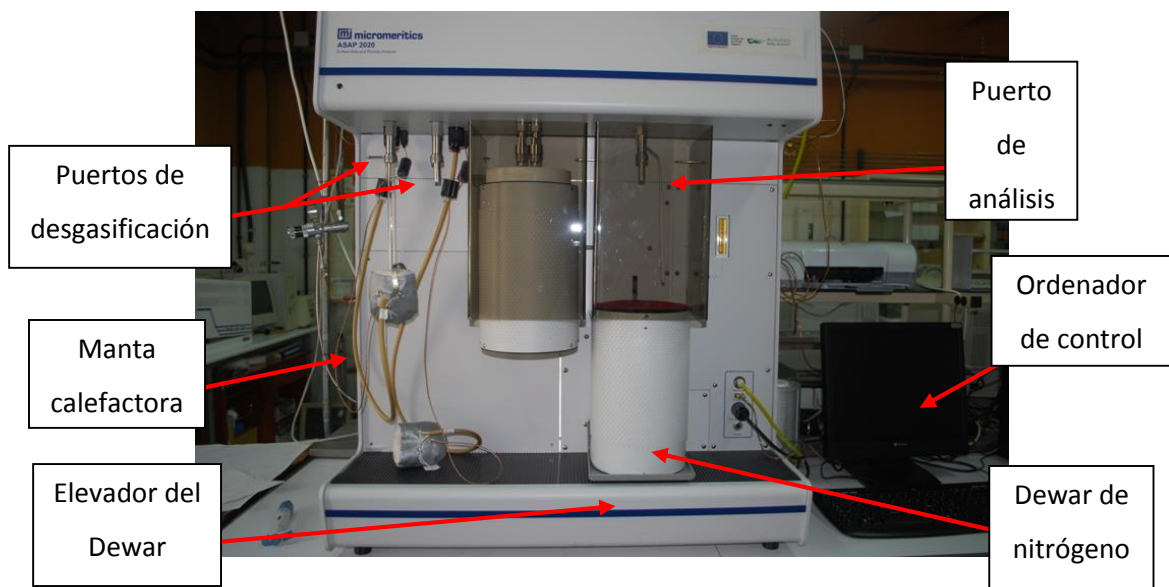


FIGURA 4.4: Equipo empleado para la fisorción de nitrógeno

El equipo empleado para la determinación del área específica, y el volumen de poros de los distintos catalizadores ha sido un equipo de tipo volumétrico modelo ASAP 2020 de Micromeritics, que se muestra en la Figura 4.4. El equipo está conectado a un ordenador con un programa informático que lleva implementados el método BET, el método Harkins y Jura y el BJH, gracias a los cuales realiza los cálculos de área superficial y de distribución de tamaños de poros.

Para cada ensayo se pesaron aproximadamente 0.1 g de muestra, que se sometió a desgasificación durante 6 horas, a vacío (inferior a 10 μmHg) y a 200°C, antes de realizarse el análisis propiamente dicho.

4.4.2. Técnicas de reacción/adsorción a temperatura programa

Las técnicas de reacción a temperatura programada son técnicas de caracterización de materiales que se basan en el seguimiento de la evolución de la reacción del sólido objeto de estudio con componentes de una corriente gaseosa, en un dispositivo que permite variar linealmente la temperatura de la muestra con el tiempo. En dicho proceso se siguen parámetros que indican la evolución de la reacción, como el peso de la muestra o la concentración de los productos de reacción en el efluente gaseoso.

El sólido puede reaccionar con algún componente de la mezcla gaseosa, o puede catalizar la reacción, en cuyo caso se trataría de reacción química a temperatura programada. Habitualmente el sólido participa en la reacción, dando lugar a diferentes técnicas, dependiendo del tipo de reacción que se lleva a cabo. Las más habituales son la reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO), o sulfuración a temperatura programada (TPS). De este modo se obtendrá información en forma de perfiles de consumo de reactivos de la fase gaseosa, generación de productos o evolución del peso de muestra con la temperatura.

Todas estas técnicas son muy útiles para la caracterización de sólidos puesto que presentan una serie de ventajas muy destacables:

- Son aplicables a cualquier muestra sólida, sin que ésta deba presentar ningún requerimiento específico.

- La caracterización de la superficie se lleva a cabo en condiciones muy próximas a las reales, puesto que la muestra no requiere ningún tipo de acondicionamiento previo, ni exige operar en vacío (lo cual podría alterar los equilibrios de adsorción, por ejemplo).
- La instrumentación es sencilla y acoplable a otras técnicas, como termogravimetría, espectroscopía de masas o espectroscopía de infrarrojos.

La técnica empleada en este trabajo ha sido la de oxidación a temperatura programada, TPO. En este caso se procede poniendo en contacto una masa del material sólido con una corriente oxidante, O₂ con concentraciones del orden del 2% en He.

Los experimentos de TPO se han llevado a cabo introduciendo muestras del catalizador, unos 10 mg, en una celda de cuarzo en forma de U, a la que previamente se introducía un tapón de lana de cuarzo, como soporte de la muestra en el interior de la celda. Una vez preparada la muestra en la celda, se dejó estabilizar durante unos 20-30 minutos con helio a una temperatura de 50°C, con un flujo alto, 110 cm³/min. Para realizar el análisis, una vez transcurrido este periodo de espera, se alimenta la muestra con una mezcla de oxígeno al 2% en He con un flujo de 90 cm³/min, estableciendo una rampa de temperatura de 5°C/min, hasta los 900°C. Los efluentes del reactor se analizaron con un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum 300 conectado al horno de calentamiento Micromeritics TPD/TPR-2900.



FIGURA 4.5: *Equipo empleado para la realización de los experimentos de TPO*

4.4.3. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Los microscopios ópticos no permiten obtener imágenes de las cristalitas metálicas de un catalizador, puesto que el tamaño de las mismas es del orden de nm. Se requiere, por tanto, poderes de resolución muy superiores.

El microscopio electrónico proyecta un haz de electrones sobre la muestra, que debido a su alto contenido energético, o lo que es lo mismo, baja longitud de onda, consigue un elevadísimo poder de resolución, obteniéndose imágenes nítidas de las partículas de metal.

El haz de electrones procede de un electrodo de wolframio, que emite electrones a altas temperaturas (efecto termoiónico). Para separar la nube de electrones formada del electrodo y acelerarlos, se aplica un potencial eléctrico positivo, de manera que el haz será tanto más energético cuanto mayor sea el potencial aplicado. Mediante unos electroimanes (lentes) y un diafragma se hace incidir el haz perpendicularmente a la muestra. Tras atravesarla, se dispone de nuevo de una serie de electroimanes a modo de lentes objetivo, y otro diafragma que elimina los haces de electrones oblicuos (electrones dispersados), que son aquellos electrones que han cambiado de trayectoria como consecuencia de su choque con la muestra.

Finalmente, tras pasar por el diafragma los electrones forman la imagen sobre una pantalla fluorescente. Si se quiere sacar una fotografía de la imagen formada, se pliega la pantalla fluorescente permitiendo que los electrones impacten sobre una placa fotográfica. De este modo, se obtiene una imagen denominada de campo brillante. En algunas ocasiones, es posible mejorar el contraste de la imagen variando la posición del diafragma situado después de la muestra, de manera que deje pasar únicamente los electrones no dispersados. Se obtiene así la imagen de campo oscuro.

El modelo del microscopio electrónico de transmisión usado ha sido JEOL JEM2000EXII, perteneciente a los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. Las muestras antes de ser analizadas fueron molidas en un mortero de ágata finamente, y posteriormente se suspendieron en etanol absoluto. Unas gotas de la suspensión obtenida se dispusieron sobre una rejilla de cobre-membrana polimérica y tras secarse a temperatura ambiente durante unos minutos, la muestra se introdujo en el microscopio, en el cual se trabaja en condiciones de alto vacío y alta tensión.

4.5. REACTOR DE LECHO FIJO ISOTÉRMICO

4.5.1. Dispositivo experimental

El dispositivo experimental empleado se muestra en la Figura 4.6. El equipo cuenta con dos líneas, una de ellas (azul claro en la Figura 4.6) se emplea para alimentar la mezcla de reactivo (benzaldehído, alcohol bencílico, acetofenona, anisol o acetato de fenilo) y disolvente (n-heptano o metilciclohexano), y la otra línea (verde) se utiliza para alimentar el hidrógeno. Esta última cuenta con un regulador de flujo máscico BRONKHORST calibrado para 0-3 LN/min (nº1), que opera a una presión manométrica de entrada de 20 bar, mientras que la presión de salida varía entre 5-15 bar. Esta presión se consigue mantener constante en todo el equipo gracias a una válvula de tipo *back-pressure* (B.P.).

El hidrógeno se mezcla con una T de acero inoxidable con la fase orgánica, que es alimentada por medio de una bomba de HPLC (B1), modelo K-100/120 de Knauer, con un flujo de trabajo para los experimentos de estabilización del catalizador de 0.5 mL/min.

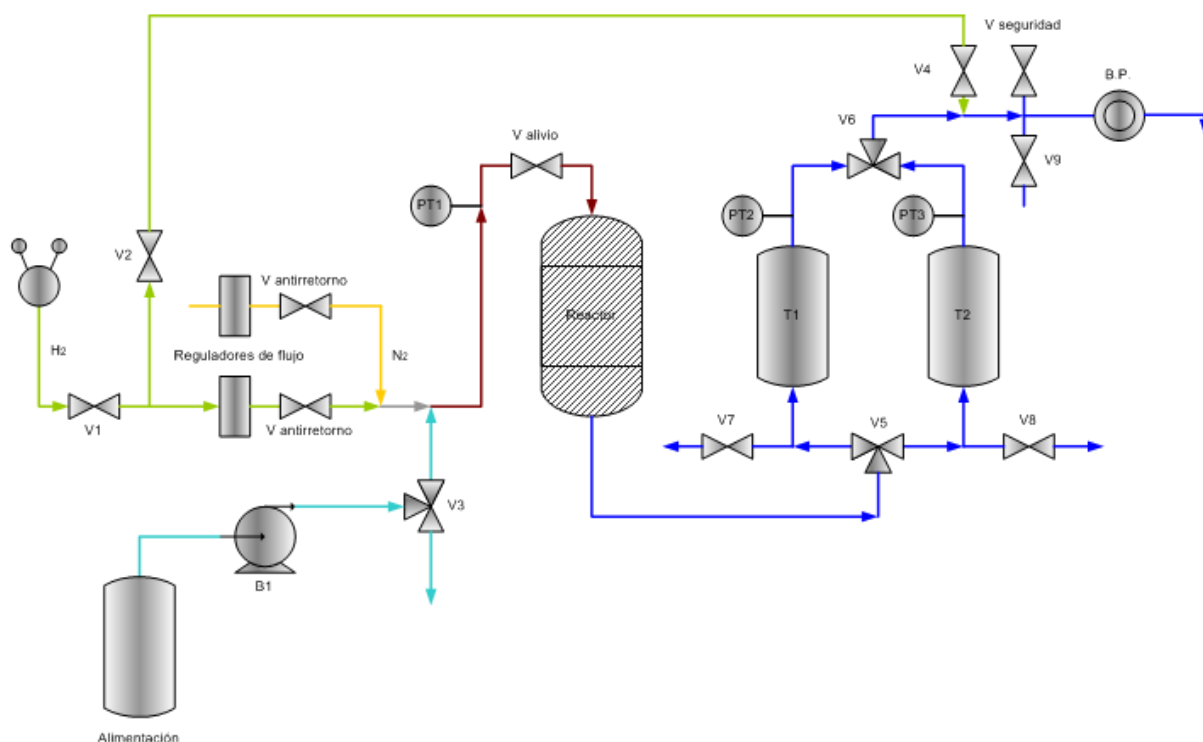


FIGURA 4.6: Diagrama de flujo del equipo experimental

El reactor de lecho fijo es una tubería de acero inoxidable de $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro nominal, y una longitud aproximada de 60 centímetros, que opera en condiciones isotérmicas gracias a un horno eléctrico con controlador de temperatura PID (Figura 4.7). Además, dentro del reactor hay otro tubo de unos 14 centímetros de longitud y 1 mm de diámetro externo, que se emplea para introducir un pequeño trozo de malla de acero, con luz de malla de 60 micras. Este es empleado como soporte del catalizador, junto con un pequeño tapón prensado de lana de acero, que se introduce antes del tubo pequeño y la malla.

El equipo cuenta además con una línea auxiliar con el fin de presurizar el sistema para reducir el tiempo necesario para alcanzar la presión de trabajo (5, 10 o 15 bar). Esta presurización se logra al abrir las válvulas V2 y V4.

Todos los tramos de tubería que forman parte del equipo experimental son de acero hastelloy, para evitar cualquier tipo de problema de corrosión.

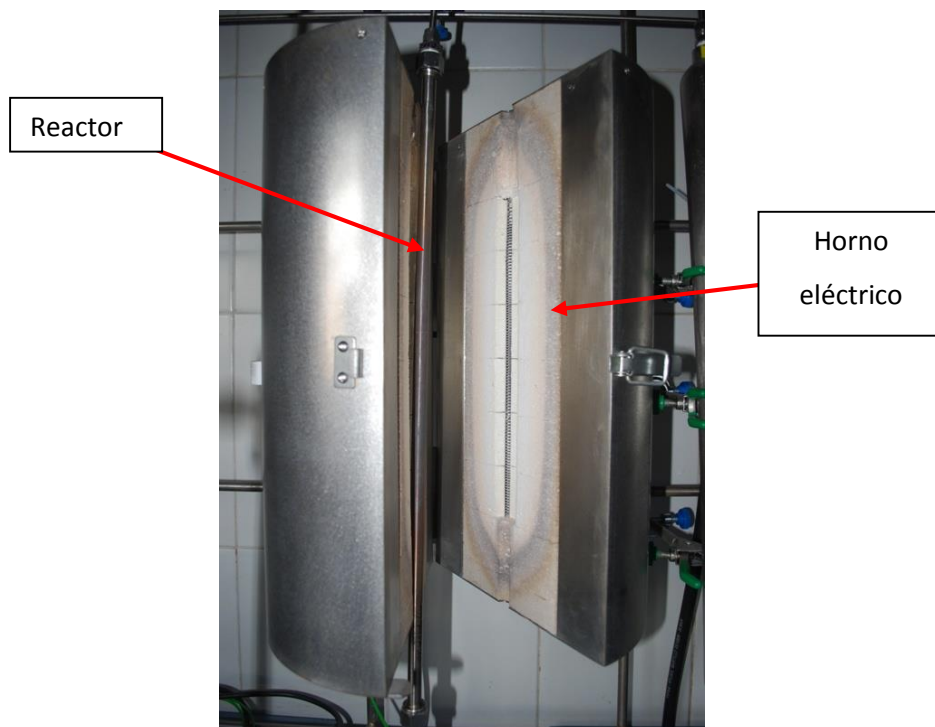


FIGURA 4.7: Vista del horno eléctrico abierto y reactor

La mezcla gaseosa formada en el reactor, cuando lo abandona, se enfría rápidamente, lo que provoca la condensación del reactivo y el disolvente no reaccionados, así como de los productos

de la reacción menos volátiles. Para recoger este condensado se cuenta con dos tanques de recogida de muestra de acero recubiertos internamente con teflón, tanque 1 (T1) de 1 litro de capacidad, y tanque 2 (T2) de 0.5 litros de capacidad. Tener dos tanques de recogida de muestra permite trabajar de manera simultánea con ambos, evitándose así las posibles perturbaciones que se puedan producir en el sistema al tomar las muestras. Es decir, se alternarán ambos a lo largo de la reacción mediante dos válvulas (V5 y V6), que harán que el líquido condensado vaya a uno u otro tanque de almacenamiento. Así el líquido queda retenido en el tanque correspondiente hasta la retirada de la muestra, mientras que el gas sobrante se ventea al exterior tras atravesar el regulador de presión de tipo *back-pressure* (B.P.). La muestra líquida se recoge en un matraz de bola de fondo plano, y se pesa para comprobar que para un mismo tiempo de reacción la cantidad recogida no varía sustancialmente. Posteriormente, se almacenan en la nevera 10 mL de la muestra recogida en un vial, hasta su posterior análisis por cromatografía de gases.

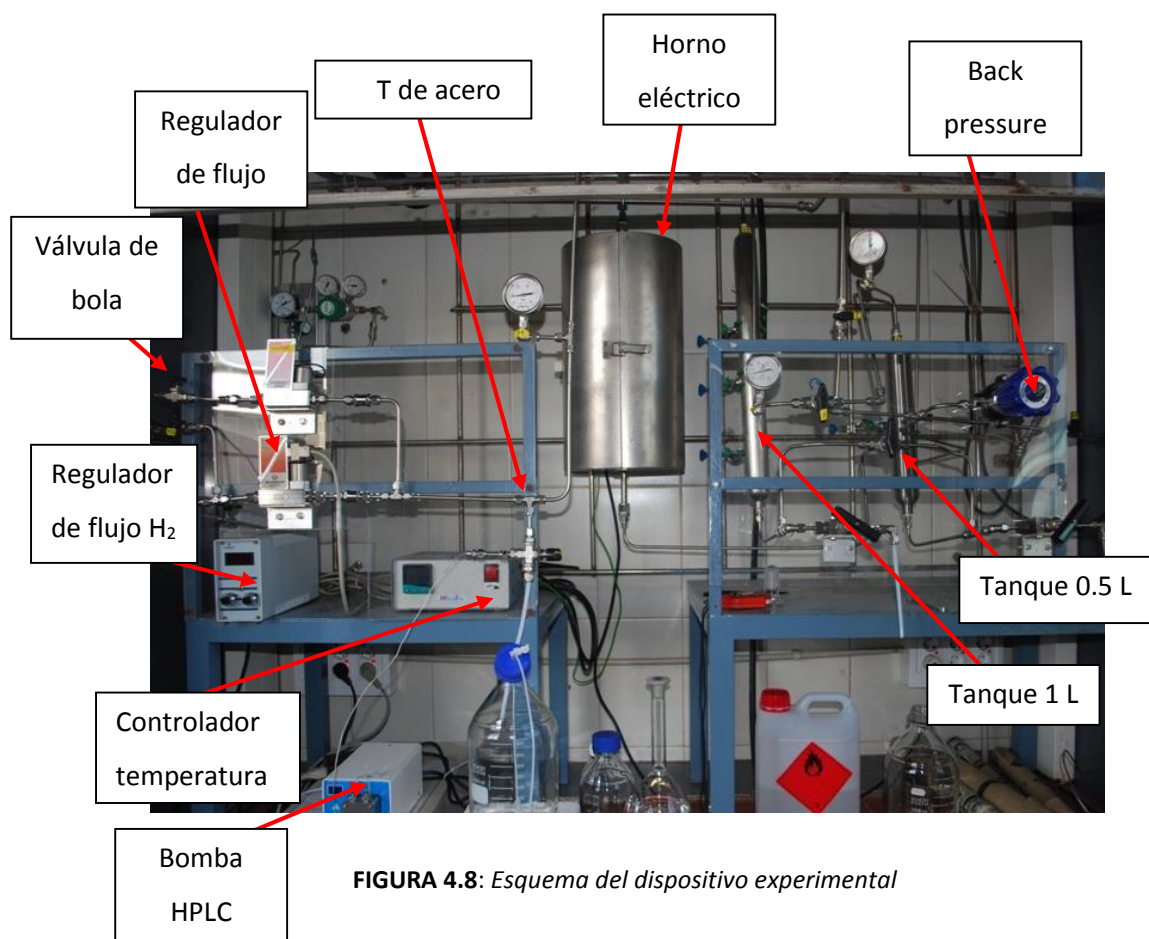


FIGURA 4.8: Esquema del dispositivo experimental

Puesto que trabajar con gases como el hidrógeno supone una serie de riesgos, se precisa disponer de sistemas de seguridad. Debido a esto el equipo cuenta en el circuito de gases con un sistema de venteo o alivio de gases, además de una válvula de seguridad.

4.5.2. Procedimiento experimental

El protocolo a seguir a la hora de llevar a cabo los experimentos es el que sigue:

El reactor de lecho fijo se prepara introduciendo primero una pequeña cantidad de lana de acero, que se debe prensar y que servirá como soporte del catalizador junto con dos pequeños trozos de malla de acero que se meten en el reactor sobre un tubo más pequeño de 14 cm y 1 mm de diámetro externo, colocado en la parte interna de abajo del reactor. A continuación, se añade el catalizador previamente pesado, junto con la misma cantidad de inerte, en este caso vidrio. Esto se hace así para asegurar que el lecho catalítico sigue un comportamiento asimilable a flujo pistón. La dilución del catalizador con vidrio también permite minimizar los gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico, consiguiendo un comportamiento más cercano al isoterma. El tamaño de partículas del catalizador debe estar comprendido entre 100 y 250 μm , y el del inerte entre 250 y 355 μm . Una vez añadido el catalizador, se rellena el resto del reactor con esferas de vidrio pirex de 1 mm de diámetro. Para asegurarse de que el catalizador no cae, se dan unos pequeños golpecitos al reactor en posición vertical sobre una meseta, para observar si cae algún resto de catalizador. Una vez comprobado, el reactor se acopla al sistema descrito en el apartado anterior.

Previamente a la realización de los experimentos debe hacerse la comprobación de fugas del sistema. Para ello se emplea como gas nitrógeno, en lugar de hidrógeno, para reducir riesgos. Una vez se abre la válvula que introduce nitrógeno al sistema, se espera a que se alcance la presión fijada, y una vez hecho esto, se cierran las válvulas (V5 y V6), y la válvula que alimenta nitrógeno al sistema. Al cerrar las válvulas 5 y 6, se pretenden comprobar las fugas en el reactor, que ha sido el único elemento añadido al sistema, y donde se deben comprobar por tanto las conexiones realizadas. Para esto, se rocían las tuercas del reactor con una disolución de agua y jabón. En caso de haber fugas se formarán burbujas de manera continua, y la presión bajará, en caso de que la presión se mantenga constante y no se observe la formación de burbujas, se pasará a operar con el dispositivo experimental. Antes de comenzar a alimentar hidrógeno, se debe sacar el nitrógeno introducido, para lo cual se abren las válvulas 5 y 6, y se abre con suavidad la válvula de seguridad, que hace que el nitrógeno salga.

A continuación, se hace circular una corriente de hidrógeno por todo el sistema, y se procede a la presurización de los tanques 1 y 2, a la presión de operación que variará entre 5 y 15. Para presurizar por ejemplo el tanque 1, se deja abierta la válvula 6 hacia el tanque 1, y la válvula 5 cerrada como se observa en la Figura 4.9. A continuación se abren las válvulas 2 y 4 para que suba la presión, y cuando la presión en el manómetro a la entrada del reactor alcance los 5 bares, se abre la válvula 5 en la dirección del tanque 1. Para presurizar el tanque 2 se haría lo mismo pero con las válvulas 5 y 6 en dirección al tanque 2. Para fijar la presión justo en 5 bares se utiliza la válvula *back-pressure*.

Después de presurizar se conecta el sistema de calefacción y se pone en funcionamiento la bomba, bombeando disolución hacia una botella de almacenamiento (válvula 3) para comprobar que bombea y no se ha obturado. Cuando se alcanza la temperatura prefijada en el sistema de calefacción, se gira la válvula 3, y se comienza a bombear la disolución hacia el reactor.

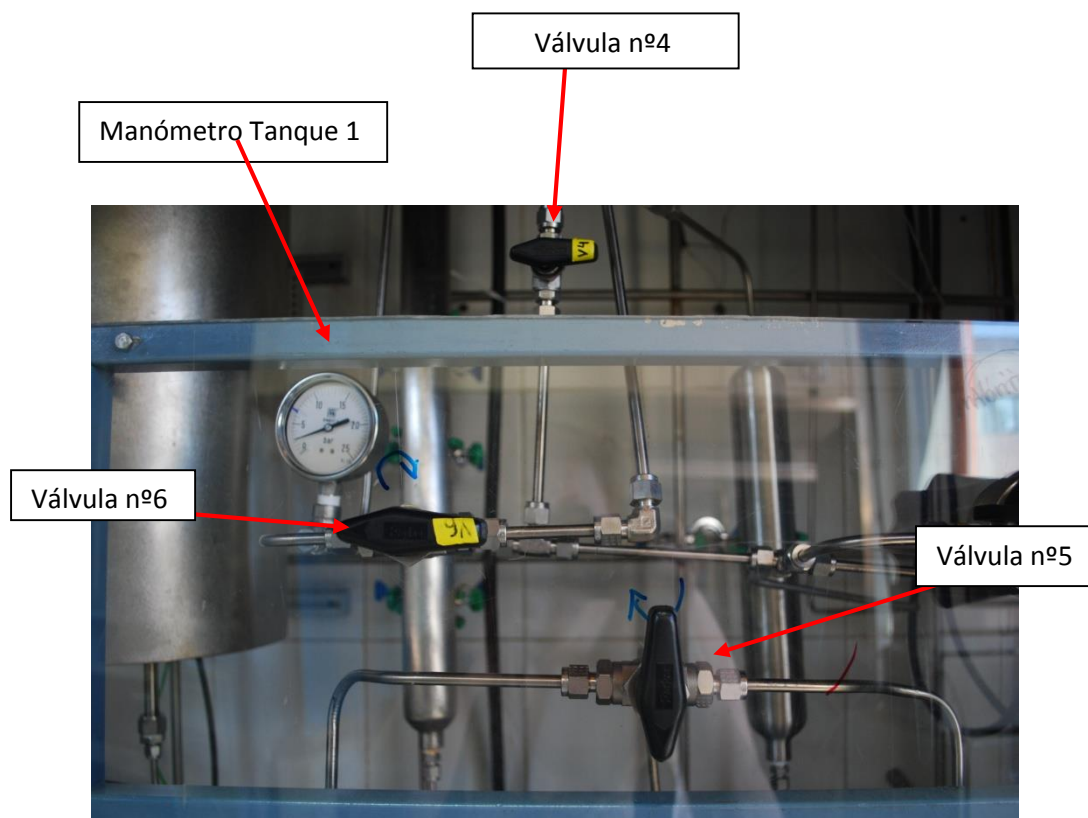


FIGURA 4.9: Esquema de la posición de las válvulas para presurizar el sistema

Para los **estudios de desactivación** de catalizadores, el flujo de entrada del hidrógeno, de la disolución, la temperatura y presión durante la reacción se mantienen constantes, y se deja transcurrir la reacción durante 50-60 h. Se van recogiendo muestras de manera alternativa cada 1-2 horas, de un tanque u otro y analizando éstas, para ver la evolución de la conversión del reactivo con el tiempo, y comprobar si se produce o no desactivación del catalizador.

En los casos en los que se observa estabilidad del catalizador durante las horas de reacción se realizan **estudios cinéticos**. Para llevar a cabo los mismos, se establece un flujo tanto de hidrógeno, como de disolución, al que se llama de referencia (concretamente es el empleado en los estudios de desactivación del catalizador, que en todos los casos son previos a los estudios cinéticos). Se deja transcurrir la reacción a los caudales de referencia el tiempo necesario para llegar a la meseta donde se había comprobado en los estudios de desactivación que el catalizador se mantenía estable con el tiempo. Una vez se alcanza esta meseta, se varían los flujos de hidrógeno y de la disolución de entrada, y se irán recogiendo muestras cada media hora de manera alternativa en los dos tanques de almacenamiento. Las muestras tomadas en ambos casos se almacenan en nevera, hasta su análisis por cromatografía de gases.

5. SELECCIÓN DE LA FASE ACTIVA EN LAS REACCIONES DE HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA

5.1. ESTUDIO PRELIMINAR POR REACCIÓN HOMOGÉNEA Y DEL EFECTO CATALÍTICO DEL REACTOR SOBRE LA CONVERSIÓN.....	83
5.2. DETERMINACIÓN DE POSIBLES EFECTOS DE TRANSPORTE, TÉRMICOS Y DE FLUJO EN LAS REACCIONES DE HDO.....	85
5.2.1. Cálculo de las propiedades físicas del sistema, de la distribución de fases y de las propiedades de transporte.....	86
5.2.2. Cálculo de las limitaciones a la transferencia de materia y a la transmisión de calor.....	88
5.2.3. Determinación de la influencia de los fenómenos de flujo.....	93
5.3. HDO DE ALCOHOL BENCÍLICO CON CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO.....	96
5.3.1. Estudio de la estabilidad del alcohol bencílico con metales preciosos soportados.....	96
5.3.2. Caracterización de los catalizadores empleados.....	106
5.3.3. Influencia del soporte del catalizador.....	117
5.3.4. Caracterización de los catalizadores empleados.....	120
5.3.5. Influencia de la masa de catalizador del catalizador de platino soportado sobre alúmina.....	124
5.3.6. Modelización cinética de la HDO de alcohol bencílico con catalizadores de platino soportados sobre alúmina.....	127
5.4. HDO DE ACETOFENONA CON CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO.....	134
5.4.1. Estudio de la estabilidad de acetofenona con metales preciosos soportados.....	134
5.4.2. Caracterización de los catalizadores empleados.....	143
5.4.3. Influencia del soporte del catalizador.....	153
5.4.4. Caracterización de los catalizadores empleados.....	156
5.5. COMPARACIÓN HDO ALCOHOL BENCÍLICO Y ACETOFENONA.....	160

5.1. ESTUDIO PRELIMINAR POR REACCIÓN HOMOGÉNEA Y DEL EFECTO CATALÍTICO DEL REACTOR SOBRE LA CONVERSIÓN

Es necesario realizar un estudio preliminar a los experimentos de hidrogenación (HDO) que permita comprobar si se produce reacción en el reactor de lecho fijo en ausencia de catalizador, y ver si la contribución homogénea tiene peso sobre la reacción global. Por tanto, se han llevado a cabo diferentes experimentos en ausencia de catalizador con el fin de determinar estos efectos.

Para ello, el reactor se ha cargado sólo con vidrio y se le ha alimentado una disolución de 1 mol/l de benzaldehído en metilciclohexano con un caudal de alimentación de 0.5 ml/min, y un flujo de hidrógeno 22.4 veces superior al estequiométrico. Los valores de presión y temperatura fueron de 5 bar y 325°C. En la Figura 5.1 puede observarse que la conversión obtenida no supera el 5% durante las casi 20 horas de reacción. A la vista de los resultados, se puede confirmar que la conversión obtenida sin catalizador por reacción homogénea y efecto catalítico de las paredes del reactor es despreciable.

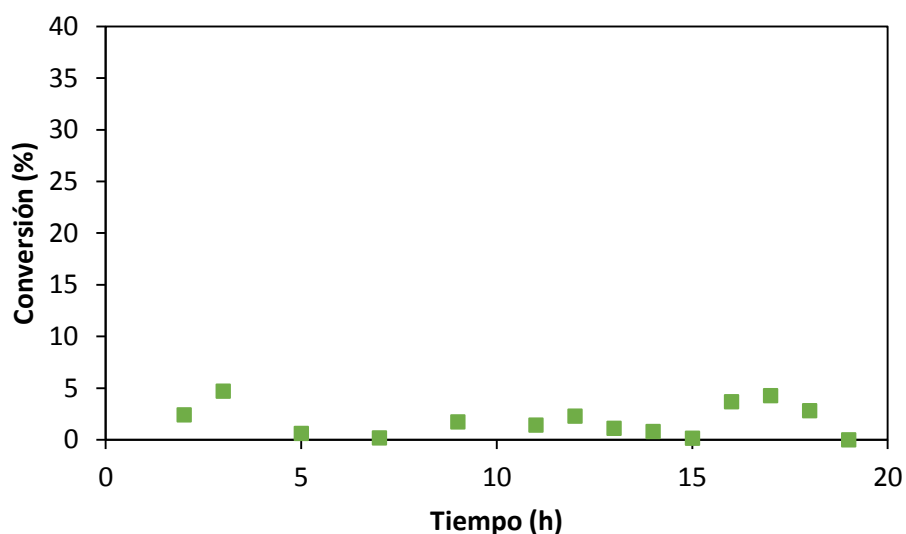


FIGURA 5.1: Curva de conversión HDO benzaldehído en MCH a 325°C y 5 bar sin catalizador

Además se ha querido comprobar que los dos disolventes empleados, metilciclohexano y n-heptano, no participan en la reacción con los diferentes reactivos estudiados, tanto con catalizador como sin él. Se ha estudiado su contribución por reacción homogénea y por reacción heterogénea.

En el caso del metilciclohexano, se han realizado dos experimentos, el primero ha sido sin catalizador, utilizando únicamente vidrio. Se ha bombeado metilciclohexano puro con un caudal de 0.5 ml/min y un caudal de hidrógeno 22.4 veces superior al estequiométrico, para que fuese el mismo que en experimento anterior, y a una temperatura de operación de 325°C y 5 bar de presión.

Estos resultados se comparan con los obtenidos para el mismo caso, pero empleando 0.25 g del catalizador comercial de Pd/Al₂O₃, con 0.5% de Pd. El resto de condiciones de operación han sido las mismas que las descritas para el experimento sin catalizador. En la Figura 5.2 se recogen los resultados en ambos casos.

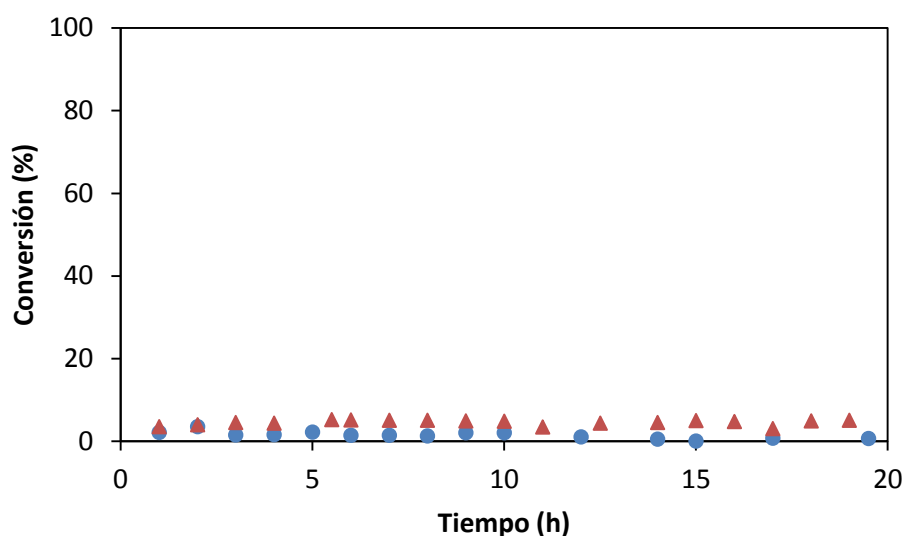


FIGURA 5.2: Comparación valores de conversión de MCH a 325°C y 5 bar, sin catalizador (círculo azul) y con catalizador de Pd/Al₂O₃ (triángulo rojo)

Como se puede observar (Figura 5.2), en ambos casos las conversiones son muy pequeñas, para la reacción sin catalizador menor del 2 % y con catalizador menor del 5 %.

El mismo estudio se hace para el disolvente n-heptano. Se realizaran de nuevo dos experimentos, uno sin catalizador, empleando solo inerte (vidrio), bombeando n-heptano puro con un caudal de 0.5 ml/min y un caudal de hidrógeno de 22.5 veces superior al estequiométrico, a las mismas condiciones de trabajo que el resto de experimentos, 325°C y 5 bar. El segundo estudio se hizo de la misma forma, pero cargando el reactor con 0.25 g de catalizador de Pd/Al₂O₃.

Los resultados obtenidos se comparan en la Figura 5.3:

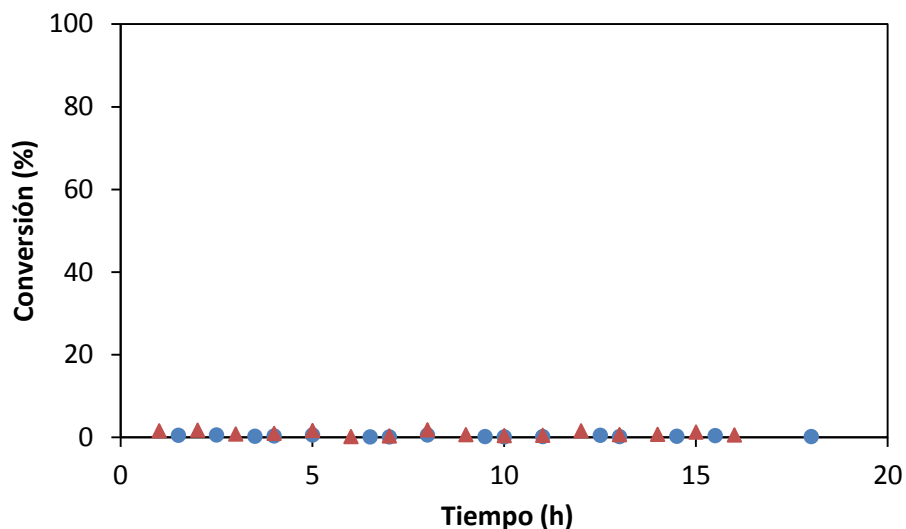


FIGURA 5.3: Comparación valores de conversión de *n*-heptano a 325°C y 5 bar, sin catalizador (círculo azul) y con catalizador de Pd/Al₂O₃(triángulo rojo)

Los valores de conversión obtenidos para el *n*-heptano con y sin catalizador no superan en ningún caso el 1.6%, pudiéndose despreciar efecto catalítico de las paredes del reactor y la contribución de la reacción heterogénea.

5.2. DETERMINACIÓN DE POSIBLES EFECTOS DE TRANSPORTE, TÉRMICOS Y DE FLUJO EN LAS REACCIONES DE HDO

Para obtener datos fiables sobre la actividad y estabilidad del catalizador, y la cinética de la reacción, se deben tomar precauciones para evitar la influencia de fenómenos transferencia de masa y de calor en el catalizador y comportamientos no ideales del reactor, que pueden afectar a las actividades y selectividades catalíticas observadas. Por lo tanto, es necesario evaluar diferentes criterios vinculados a reacciones catalíticas heterogéneas que describen estos fenómenos (Pérez-Ramírez y cols., 2000).

Para un reactor de lecho fijo que opere en condiciones estacionarias, los factores de escala son importantes, en lo que se refiere a las dimensiones del lecho catalítico y de las partículas de catalizador. Por lo general, la hidrodinámica juega un papel menos relevante que la cinética

química y la difusión intraparticular en la determinación de las conversiones y las selectividades en la mayoría de los procesos de lecho fijo de interés práctico.

Una serie de recomendaciones y criterios para asegurar mediciones precisas de la velocidad de reacción se estudian a continuación.

5.2.1. Cálculo de las propiedades físicas del sistema, de la distribución de fases y de las propiedades de transporte

Para evaluar la importancia de los efectos difusionales sobre la velocidad de reacción se han estimado las propiedades físicas del sistema más desfavorable de los estudiados. Cuanto mayor sea la velocidad de reacción más relevancia tendrán los efectos difusionales, por ello, los parámetros de transferencia de materia se han calculado en uno de los casos más desfavorables, la HDO de benzaldehído en metilciclohexano, para el cual se obtuvieron unas constantes cinéticas mayores. Las condiciones de operación fueron, 325 °C y 5 bar, con un caudal de alimentación líquida de 0.5 mL/min y un caudal de hidrógeno de 0.26 NL/min, condiciones en las que la reacción es más rápida, obteniéndose una conversión de benzaldehído del 85 %. La masa de catalizador empleada ha sido de 0.125 g con una fracción de tamaño de partícula entre 100 y 250 μm diluida con vidrio con tamaño de partícula entre 250 y 355 μm .

Las propiedades físicas del sistema mencionado se han estimado teniendo en cuenta las corrientes de entrada al reactor mediante el programa de simulación ASPEN-HYSYS, utilizando como modelo termodinámico UNIQUAC-Peng-Robinson y NRTL-Peng-Robinson, obteniendo para ambos modelos valores prácticamente idénticos.

TABLA 5.1: Valores de las propiedades físicas del sistema benzaldehído-H₂-MCH a 325°C y 5 bar

Propiedad física	Valor
Fracción líquida	0
Densidad (kg/m^3)	2.79
Calor específico ($\text{kJ}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$)	3.35
Conductividad térmica ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	0.15
Viscosidad (cP)	0.024

En la Tabla 5.1 se recogen los valores obtenidos para el sistema. El valor de la fracción líquida nulo indica que en el reactor hay una única fase fluida, gas, lo que confirma la hipótesis de lecho fijo bifásico (sólido-gas).

Hay publicadas varias ecuaciones semiempíricas, usando la teoría cinética como base, para determinar la difusividad másica en sistemas gaseosos. Así, Fuller, Schettler y Giddings (1966) desarrollaron una ecuación satisfactoria para trabajos de ingeniería, que resulta del ajuste a datos experimentales. Esta correlación se ha empleado para determinar el valor de la difusividad binaria del benzaldehído en hidrógeno:

$$D_{AB} = \frac{10^{-7} \cdot T^{1.75} \cdot [(M_A + M_B)/(M_A \cdot M_B)]^{1/2}}{P \cdot [\sqrt[3]{\sum \sigma_A} + \sqrt[3]{\sum \sigma_B}]^2}$$

Donde T es la temperatura absoluta en Kelvin, P es la presión en atmósferas, M_i es la masa molecular del compuesto i, los términos $\sum \sigma_i$ son la suma de los volúmenes atómicos de difusión de todos los elementos de cada molécula (recogidos en la tabla 5.2), y D_{AB} es la difusividad en m^2/s .

TABLA 5.2: Valores de volúmenes atómicos de difusión para la correlación FSG

Átomo	Volúmen atómico de difusión
C	16.5
H	1.98
O	5.48
Anillo aromático	-20.2
Anillo heterocíclico	-20.2

La ecuación de Fuller et al. (FSG), predice difusividades dentro de un margen de error inferior al 7% con respecto a valores experimentales, y se puede usar tanto para gases polares como para gases no polares.

La difusividad binaria del benzaldehído en metilciclohexano o en hidrógeno, se puede obtener de la misma forma; a partir de éstas, la difusividad de un compuesto en una mezcla (D_{im}) se puede aproximar mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{D_{im}} = \sum \frac{y_j}{D_{ij}}$$

Donde D_{ij} es el coeficiente de difusión binaria de i (benzaldehído) en j (metilciclohexano o hidrógeno), e y_j es la fracción molar del componente j en cada una de las mezclas binarias. Se considera por un lado la difusión de benzaldehído en metilciclohexano y por otro la difusión de benzaldehído en hidrógeno.

A partir de las anteriores ecuaciones se llega por tanto a un valor para la difusividad del benzaldehído en la mezcla de reacción de $0.163 \text{ cm}^2/\text{s}$.

5.2.2. Cálculo de las limitaciones a la transferencia de materia y a la transmisión de calor

Para realizar el cálculo de las posibles limitaciones a la transferencia de materia se consideran dos tipos de fenómenos:

- **Transferencia de materia externa: del fluido a la superficie de la partícula**

Se supone en este caso que hay dos resistencias en serie, la transferencia de materia a través de la capa límite, y la reacción catalítica. Se debe demostrar por tanto que es mucho mayor la resistencia de la etapa de reacción química que la resistencia de la etapa de transferencia de materia a través de la capa límite del fluido que rodea a la partícula del catalizador.

La importancia relativa de la cinética de reacción química frente a la resistencia a la transferencia de materia se puede determinar a través del número adimensional de Carberry (Ca), definido como la relación entre la velocidad de reacción observada, y la velocidad de transferencia de materia a través de la interfase fluido-catalizador, según la siguiente ecuación:

$$Ca = \frac{(r_j)_{Vc,obs}}{k_G a_s C_G}$$

Así, de acuerdo con este criterio, la ausencia de estas limitaciones viene determinada por un número de Carberry inferior a 0.05.

En la fórmula anterior, k_G es el coeficiente global de transferencia de materia expresado en m/s , a_s es el área superficial externa por unidad de volumen de partícula de catalizador, expresada en m^{-1} , y C_G es la concentración total de la fase gaseosa en mol/m^3 .

Para reacciones catalíticas de cinética complicada, como es el caso, se puede suponer un comportamiento de cinética de primer orden ($n=1$), para la determinación de la velocidad de reacción observada. Los cálculos, como ya se había mencionado anteriormente, se han realizado para la HDO del benzaldehído en metilciclohexano a 325°C y 5 bar que se incluyen en el apartado 7.3.2.

En este caso, para la reacción estudiada, se obtuvieron cuatro constantes cinéticas expresadas en $L/g \cdot min$, que ha sido necesario pasar a unidades de $m^3/s \cdot kg_{cat}$ como se recoge en la Tabla 5.3, para determinar a través de las mismas la velocidad de reacción observada para cada una de las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente en el apartado 7.3.2.:

Las constantes cinéticas permiten relacionar el valor de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos de reacción, por tanto un valor alto indica que la velocidad de reacción por esa vía es mayor, y que esa etapa de la reacción sería la controlante.

TABLA 5.3: Valores de las constantes cinéticas HDO benzaldehído en metilciclohexano a 325°C y 5 bar

Constante cinética	Valor en ($l/g \cdot min$)	Valor ($m^3/s \cdot kg_{cat}$)
k_1	0.92	$1.53 \cdot 10^{-2}$
k_2	0.03	$5 \cdot 10^{-4}$
k_3	43.8	$7.3 \cdot 10^{-1}$
k_4	0.23	$3.83 \cdot 10^{-3}$

Considerando partículas de catalizador esféricas, para a_s se obtiene un valor de $3.43 \cdot 10^4 m^2/m^3$.

Por último se debe estimar el valor de k_G a través de diferentes correlaciones. El primer paso ha sido determinar el número de Reynolds (Re), que se define según la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{\rho_G \cdot u \cdot D_p}{\mu_G}$$

Donde ρ_G y μ_G son la densidad y viscosidad del sistema gaseoso respectivamente, calculadas en el apartado anterior ($2.79 kg/m^3$ y $2.4 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$), D_p es el diámetro medio de partícula ($1.75 \cdot 10^{-4} m$) y u es la velocidad superficial, que se debe determinar como:

$$u = \frac{Q_G}{\frac{\pi}{4} \cdot D_r^2}$$

Que es función de Q_G , el caudal gaseoso que tiene un valor de $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ y de la sección del reactor con un diámetro del reactor de $1.27 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Se obtiene así un valor de la velocidad superficial de 0.02 m/s .

Ahora, ya se puede determinar el número de Reynolds que toma un valor de 0.4 . Según la bibliografía (Carberry, 1987), para valores de Re menores de 1 , como es este caso, y usuales en reactores a escala de planta piloto, el coeficiente j_D , no depende de la porosidad del lecho, pudiendo correlacionarse con el número de Reynolds según la ecuación:

$$j_D = \frac{k_G}{u} Sc^{2/3} = \frac{1.36}{Re^{0.45}}$$

El número de Schmidt, Sc , se define como:

$$Sc = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_{im}}$$

Siendo todos los parámetros conocidos, y habiendo sido calculados en el apartado anterior, se obtiene un número de Schmidt de 0.53 y un valor de j_D de 2.05 . Para k_G se tiene por tanto un valor de 0.06 m/s .

Así, con todos los valores calculados, se determinan para cada constante cinética obtenida experimentalmente, y los valores de la velocidad de reacción para cada constante cinética, el valor del número de Carberry correspondiente según se recoge en la Tabla 5.4:

TABLA 5.4: Valores del número de Carberry para cada constante cinética obtenida experimentalmente

Constante cinética	Valor ($\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}$)	$(r_j)_{vc} (\text{mol}/\text{s} \cdot \text{m}^3_{\text{cat}})$	Carberry
k_1	$1.53 \cdot 10^{-2}$	$3.60 \cdot 10^1$	$1.67 \cdot 10^{-4}$
k_2	$5.00 \cdot 10^{-4}$	1.17	$1.44 \cdot 10^{-6}$
k_3	$7.30 \cdot 10^{-1}$	$1.71 \cdot 10^3$	$2.10 \cdot 10^{-3}$
k_4	$3.83 \cdot 10^{-3}$	9.00	$1.10 \cdot 10^{-5}$

Como puede apreciarse, la transferencia de materia externa es despreciable, puesto que el número de Carberry es menor a 0.05 para todas las constantes cinéticas. Valores inferiores a 0.05 indican que la difusión exterior afectada a la reacción catalítica, y el valor de la eficacia

térmica tiende a uno, independientemente del valor del resto de los parámetros. Se puede concluir por tanto, que los fenómenos térmicos gas-catalizador tampoco afectan significativamente a la cinética del proceso.

▪ **Tranferencia de materia intramolecular: Resistencia difusional intrapartícula**

La importancia de la difusión intrapartícula se evalúa a través del número de Wheeler-Weisz (We), definido como el producto del factor de eficacia interno isoterma por el cuadrado del módulo de Thiele, según la siguiente ecuación:

$$We = \frac{(-r) \cdot L^2}{D_{ef} \cdot C_{sj}} \cdot \left(\frac{b + 1}{2} \right)$$

En la anterior ecuación, $(-r)$, es la velocidad de reacción observada por unidad de volumen de catalizador, se sigue suponiendo cinética de primer orden. L es una longitud característica de la partícula, en este caso, considerando partículas esféricas, se define como la sexta parte del diámetro medio de las partículas del catalizador ($L = 2.92 \cdot 10^{-5}$ m). El parámetro b para cinéticas de primer orden tiene un valor igual a 1, y C_{sj} es la concentración inicial de reactivo en la corriente gaseosa en mol/m³. Por último, D_{ef} es la difusividad en el interior de la partícula, es decir, la difusividad efectiva definida según la siguiente ecuación:

$$D_{ef} = D_{im} \frac{\varepsilon}{\tau}$$

Donde τ es la tortuosidad de la partícula de catalizador, cuyo valor, según distintas fuentes bibliográficas, suele estar comprendido entre 2 y 8; se tomará un valor medio de 5.

La porosidad de la partícula, ε , se determina a partir de la densidad del sólido sin considerar los poros, medida experimentalmente como 700 Kg/m³ (ρ_s) y del volumen de poros por unidad de masa, que se ha determinado mediante el método de fisisorción con nitrógeno ($V_p = 4.6 \cdot 10^{-2}$ m³/Kg). Así, la porosidad se calcula con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{m_{cat} \cdot V_p}{(m_{cat} \cdot V_p) + (m_{cat} / \rho_s)}$$

En la anterior ecuación se representa la masa de catalizador empleado como m_{cat} . Se obtiene así que la porosidad de la partícula es de 0.24.

Sustituyendo ambos valores, se obtiene un valor de la difusividad efectiva, D_{ef} de $3.39 \cdot 10^{-4}$ m²/s.

Finalmente se recogen en la Tabla 5.5 los valores obtenidos del número de Wheeler- Weisz para las distintas velocidades de reacción, correspondientes a las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente:

TABLA 5.5: Valores del número de Wheeler-Weisz para cada constante cinética

Constante cinética	Valor (m ³ /s · kg _{cat})	(r _j) _{vc} (mol/s·m ³ _{cat})	Wheeler-Weisz
k_1	$1.53 \cdot 10^{-2}$	$3.60 \cdot 10^1$	$2.70 \cdot 10^{-5}$
k_2	$5 \cdot 10^{-4}$	1.17	$8.79 \cdot 10^{-7}$
k_3	$7.3 \cdot 10^{-1}$	$1.71 \cdot 10^3$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
k_4	$3.83 \cdot 10^{-3}$	9.00	$6.74 \cdot 10^{-6}$

A la vista de los anteriores resultados, se puede concluir que según el criterio de Wheeler-Weisz (Carberry 1987), los gradientes de concentración intraparticular no afectan a las medidas cinéticas, dado que el número de Weisz es menor que 0.1 para todas las constantes cinéticas estudiadas.

Por otro lado, el módulo de Thiele (ϕ), se puede definir según la siguiente ecuación:

$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D_{ef}}}$$

Y como se había comentado el número de Wheeler-Weisz se define también como sigue:

$$We = \eta \cdot \phi^2$$

TABLA 5.6: Valores del factor de eficacia isotérmica y del módulo de thiele

Wheeler-Weisz	ϕ	η
$2.70 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-3}$	1.00
$8.79 \cdot 10^{-7}$	$9.38 \cdot 10^{-4}$	1.00
$1.28 \cdot 10^{-3}$	$3.58 \cdot 10^{-2}$	1.00
$6.74 \cdot 10^{-6}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	1.00

En la Tabla 5.6 se recogen los valores obtenidos tanto para el módulo de Thiele, como para el factor de eficacia isotérmica para cada valor del número We .

Para valores tan bajos del número de Weisz y del número de Thiele la eficacia tiende a uno, independientemente de la constante cinética estudiada. Así de nuevo queda demostrado que los poros ofrecen una resistencia a la difusión insignificante, y la etapa controlante sigue siendo la de reacción química.

Por último, los efectos térmicos en el interior de la partícula también deben de ser evaluados. Para ello se ha empleado la siguiente expresión propuesta por Levenspiel (Levenspiel, 2002):

$$(T - T_S) = \frac{D_{ef}(C_{As} - C_A)(-\Delta H_r)}{k_{ef}}$$

En la anterior ecuación k_{ef} es la conductividad térmica efectiva del sólido, y $(-\Delta H_r)$ es el calor liberado durante la reacción, y el resto de parámetros son conocidos y han sido previamente calculados.

Así, esta expresión permite estimar el gradiente de temperatura dentro de la partícula de catalizador entre un punto considerado y la superficie de la partícula. Además dicho gradiente es directamente proporcional al gradiente de concentración del reactivo desde la superficie de la partícula hasta el punto considerado (denotado por el subíndice s).

Cuando la resistencia a la difusión en poros pueda considerarse despreciable, como ha quedado demostrado en este caso, el valor del gradiente de concentración es despreciable, pudiendo entonces confirmarse la ausencia de efectos térmicos en el interior de la partícula.

5.2.3. Determinación de la influencia de los fenómenos de flujo

Los reactores de lecho fijo pueden no comportarse como de flujo de pistón en determinadas circunstancias, debido a diferentes fenómenos de flujo. Los más comunes a escala de laboratorio serían los siguientes:

1. Efectos de caminos preferenciales o "by-pass".
2. Efectos de dispersión axial.
3. Efectos de dilución del catalizador

Los efectos de caminos preferenciales o de “by-pass” no generan un error adicional significativo en el cálculo de parámetros cinéticos si se cumplen las siguientes relaciones:

$$\frac{d_r}{d_p} > 10$$

$$\frac{L}{d_p} > 50$$

Donde d_r es el diámetro del reactor (mm), d_p es el diámetro de la partícula de catalizador (mm) y L es la longitud del lecho catalítico (mm).

El tamaño de partículas de catalizador tiene un valor comprendido entre 100 y 250 μm . Considerando un tamaño de partículas intermedio de 175 μm , y por tanto un valor de 0.175 mm (d_p), y un valor de 12.7 mm para el diámetro del reactor (d_r), el cociente d_r/d_p tiene un valor de 73, superior a 10 y cumpliendo por tanto la primera relación.

Para la segunda relación se considera de nuevo un tamaño medio de partículas de catalizador de 0.175 mm (d_p), siendo la sección del reactor en el que está el catalizador de 15 mm (L), obteniéndose por tanto un valor de 86 del cociente L/d_p , superior en este caso al valor de 50 establecido en la segunda relación.

Así, se puede concluir que los efectos de “by-pass” o camino preferenciales en la muestra no afectan de manera significativa a la operación del reactor.

Los efectos de dispersión axial se pueden considerar despreciables si se cumple la siguiente relación según el criterio establecido por Mears (Mears, 1971):

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20 \cdot n}{Pe_a} \ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$$

$$Pe_a = \frac{d_p}{D_a} u$$

Donde Pe_a es el número adimensional de Peclet, definido en función del diámetro de partícula d_p , la velocidad superficial u y la dispersión D_a en la dirección axial. n es el orden de reacción, x la conversión obtenida para las condiciones de operación para las que se evaluarán los efectos de dispersión axial y L es la longitud del lecho catalítico en el reactor.

En las condiciones de operación seleccionadas la conversión alcanza un valor máximo de 85%, además se sigue asumiendo una cinética de primer orden, $n=1$. Para estimar el valor de Pe_a , Froment y Bischoff (Froment y cols., 1990) indicaron que este número oscila entre 1 y 2. Tomando un valor igual a 1, el primer término de la ecuación toma un valor de 86 y el segundo de 29. Por lo tanto, se cumple la relación dada por Mears, resultando que los efectos de dispersión axial son despreciables. Además el criterio se seguirá cumpliendo para conversiones menores a la indicada.

Por último se deben determinar la influencia de los efectos de dilución del catalizador sobre la conversión.

El realizar una dilución del catalizador en el lecho mejora considerablemente el proceso, ya que actúa mejorando los efectos de dispersión y las limitaciones por transferencia de calor. Esta técnica de dilución se ha aplicado con éxito en reacciones de hidrotratamiento. Así, los materiales óptimos como diluyente son aquellos con baja área superficial, como el cuarzo, α -alúmina, vidrio, y el carburo de silicio.

Un alto grado de dilución del catalizador puede dar lugar a una falta de homogeneidad en el lecho, causando una distribución irregular y provocando efectos de “*by-pass*” del catalizador, que en el anterior apartado se han considerado despreciables. Para evaluar el efecto de la dilución se recurre a la siguiente ecuación:

$$\frac{2.5 \cdot b \cdot d_p}{(1 - b)L_b} < 0.05$$

Este criterio se aplica para un lecho con una fracción de inerte b , un diámetro de partícula d_p y una longitud del lecho catalítico L_b . Se admite una desviación aceptable máxima del 5% respecto de la situación ideal. Este criterio impone limitaciones sobre el tamaño máximo de las partículas en función de la dilución del lecho. Generalmente, las muestras de catalizador no deben diluirse más de 5-10 veces.

Así, para un fracción inerte del 0.5, se obtiene que el primer término tiene un valor de 0.03, por lo que la dilución del lecho no influye sobre la conversión, y se cumple con el criterio establecido en la ecuación.

5.3. HDO DE ALCOHOL BENCÍLICO CON CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO

El alcohol bencílico se ha seleccionada como compuesto modelo representativo del grupo funcional de los alcoholes presentes en el aceite de pirólisis de biomasa. Se estudiará la hidroxigenación de este compuesto con cuatro catalizadores comerciales de metal precioso soportado sobre alúmina (Pd, Pt, Ru y Rh).

5.3.1. Estudio de estabilidad de alcohol bencílico con metales preciosos soportados

Se comenzará realizando los estudios de desactivación, que permitirán examinar la estabilidad del catalizador en el medio de reacción, a través del seguimiento de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión y la selectividad a los distintos productos de reacción bajo unas condiciones de operación determinadas. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor continuo, y trabajando con un tiempo de residencia constante. Así, cualquier descenso de la conversión se deberá a fenómenos de desactivación que afectan al catalizador.

Mediante la información que se proporcionará a través de las curvas de desactivación, se podrá determinar la idoneidad del mismo para la realización de posteriores estudios cinéticos. Del mismo modo, las curvas de desactivación junto con la caracterización de los catalizadores empleados, permitirán estudiar las posibles causas de desactivación del catalizador.

Es muy importante tener un buen entendimiento de los fenómenos de desactivación, para así optimizar las condiciones de operación y minimizar los costes adicionales. Además, comprender la desactivación puede permitir proponer mecanismos de regeneración del catalizador, lo que puede ser esencial para la economía del proceso.

Los fenómenos de desactivación por envenenamiento son poco probables, sólo el agua formada durante la reacción de HDO podría causar este efecto. En estudios de hidroxigenación realizados empleando catalizadores de metal precioso soportado con compuestos oxigenados se encontró que era poco probable esta causa de envenenamiento (Lopez y cols., 2006) Por otro lado, trabajar con moléculas orgánicas hace posible una desactivación por ensuciamiento, debida a la formación de depósitos de coque sobre el catalizador.

Los estudios de desactivación realizados para determinar la influencia de la naturaleza metálica del catalizador en las reacciones de hidrogenación, se han realizado a una presión de 5 bar y una temperatura de 325°C, constantes en todos los experimentos.

Para llevar a cabo los experimentos se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de alcohol bencílico en metilciclohexano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min.

El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, con el fin de evitar que la concentración de hidrógeno disminuya apreciablemente durante la reacción. Además, altas relaciones H₂/compuesto orgánico son favorables para minimizar la desactivación por formación de coque.

En todos los casos el soporte empleado para el catalizador ha sido alúmina. La masa de catalizador empleada en los ensayos ha sido de 0.25 g, introduciendo además en el reactor como inerte 0.25 g de vidrio. Para facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 µm y el del inerte entre 250 y 355 µm. La duración de los ensayos de desactivación ha sido de 60 horas.

Como productos de hidrogenación del alcohol bencílico (AB) se han detectado tolueno (T), benceno (B) y benzaldehído (BZ).

- Catalizador de Pd/Al₂O₃

Las curvas de desactivación obtenidas para el catalizador de Pd/Al₂O₃ reflejan una desactivación del catalizador lineal (Figura 5.4), para el caso del catalizador de paladio soportado sobre alúmina, y para 40 horas de reacción se observa una gran caída de la conversión, que se sitúa en valores cercanos al 20%. Según la tendencia de la curva, se esperaría que en 10 o 15 horas más, la conversión alcanzase valores muy próximos al 0%. Produciéndose por tanto una desactivación total del catalizador en menos de 60 horas de reacción.

A la vista de la Figura 5.4, se observa que para el catalizador de paladio la selectividad hacia la formación de benzaldehído aumenta con el tiempo, mientras que la selectividad hacia benceno desciende con el tiempo hasta valores cercanos al 5%. La selectividad hacia el tolueno desciende durante las primeras 20 horas, después pasa por un período de cierta estabilidad con valores alrededor del 35%, para finalmente aumentar hasta selectividades cercanas al 60%.

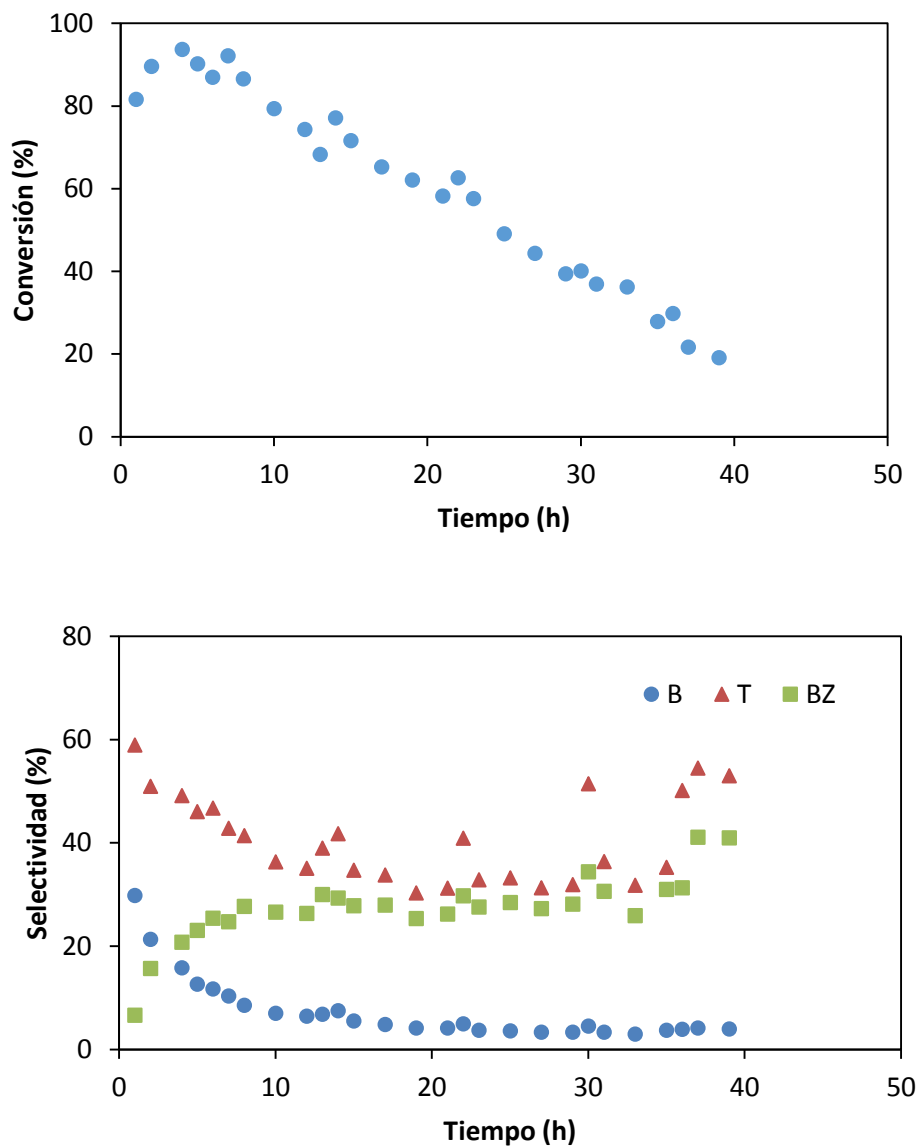


FIGURA 5.4: Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pd/Al₂O₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído)

- Catalizador de Ru/Al₂O₃

A la vista de la Figura 5.5 en la que se representa la conversión de alcohol bencílico en función del tiempo de reacción para el catalizador de rutenio soportado sobre alúmina, se puede apreciar un descenso notable de la conversión durante las primeras 20 horas. Aunque comienza con conversiones altas, cercanas al 90%, desciende rápidamente hasta valores próximos al 30%. A partir de las 20 horas hasta el final de la reacción se pueden apreciar fluctuaciones de la conversión, con valores entre el 40% y el 20% aproximadamente.

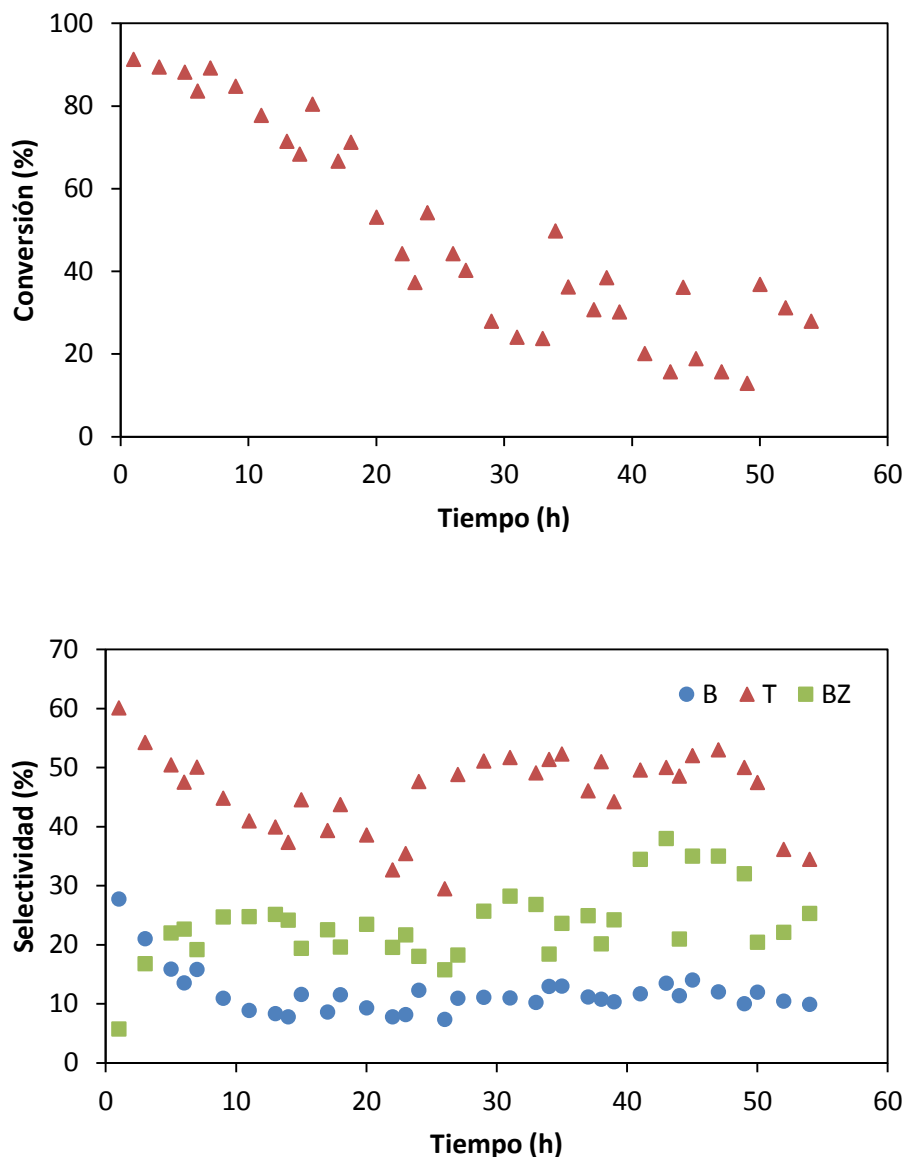


FIGURA 5.5: Curvas de conversión de alcohol bencílico con Ru/Al_2O_3 a $T=325^\circ C$ y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído)

Con el catalizador de rutenio la selectividad hacia la formación de benzaldehído aumenta con el tiempo, situándose en valores alrededor del 40%. El benceno tiene un descenso en las primeras 10 horas de reacción para después permanecer estable hasta el final de la reacción en valores próximos al 10%. El caso del tolueno es similar al benceno, durante las primeras 20 horas de reacción desciende la selectividad hacia el mismo, y finalmente permanece prácticamente estable con valores del 50%.

▪ Catalizador de Rh/Al₂O₃

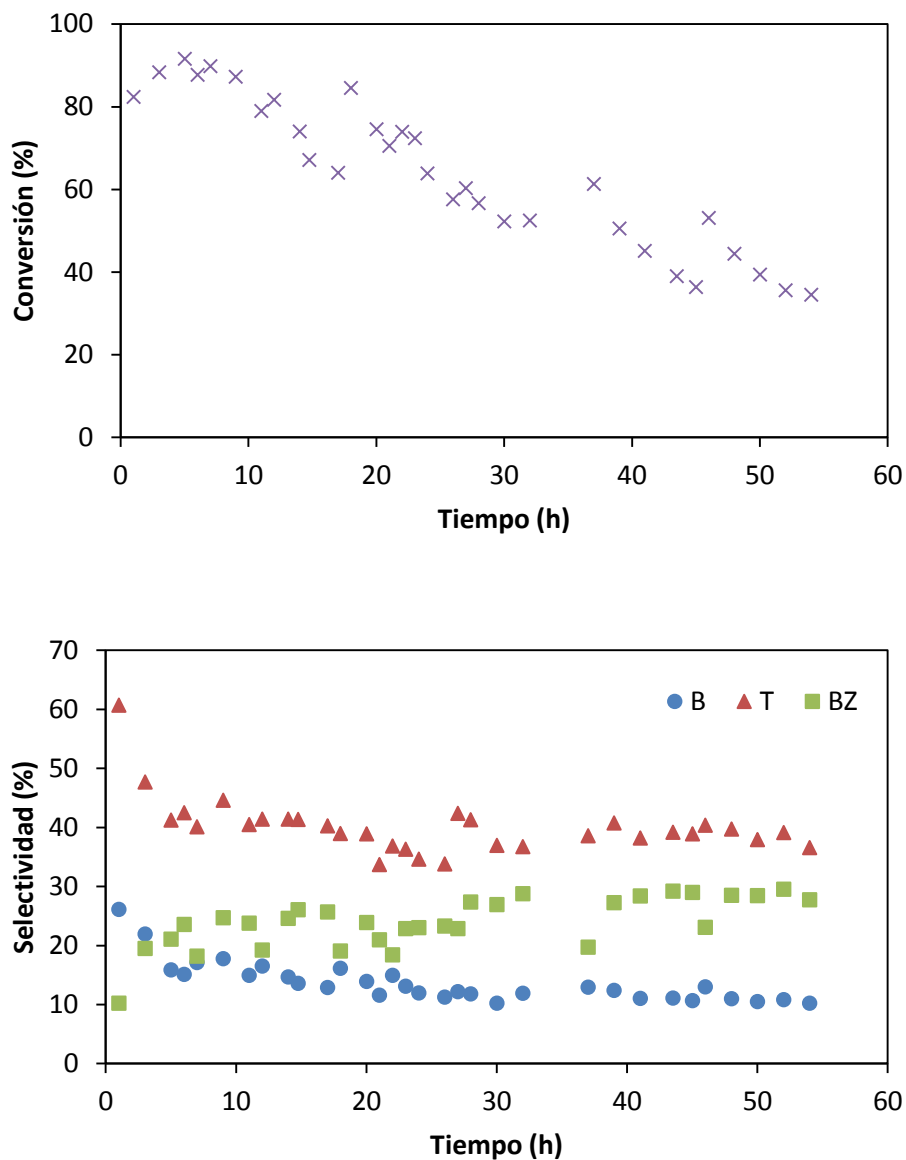


FIGURA 5.6: curvas de conversión de alcohol bencílico con Rh/Al₂O₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído)

La hidrodesoxigenación de alcohol bencílico con el catalizador de rodio refleja desactivación del catalizador con el tiempo, como se puede observar en la Figura 5.6. Aunque la caída de la conversión no es demasiado grande, se produce un descenso apreciable en la conversión. Para 60 horas de reacción, los valores finales de conversión obtenidos con el rodio son próximos al 35-40%.

En cuanto a las selectividades hacia los productos de reacción, en la Figura 5.6 se observa que la reacción es más selectiva hacia el tolueno y el benzaldehído, y menos hacia el benceno, cuya selectividad permanece estable a lo largo de todo el experimento por debajo al 20%. El tolueno a partir de las 10 horas de reacción toma valores muy similares entre sí, próximos al 40%. El benzaldehído por su parte, comienza con valores en torno al 10% y sube suavemente hasta valores cercanos al 30%.

▪ Catalizador de Pt/Al₂O₃

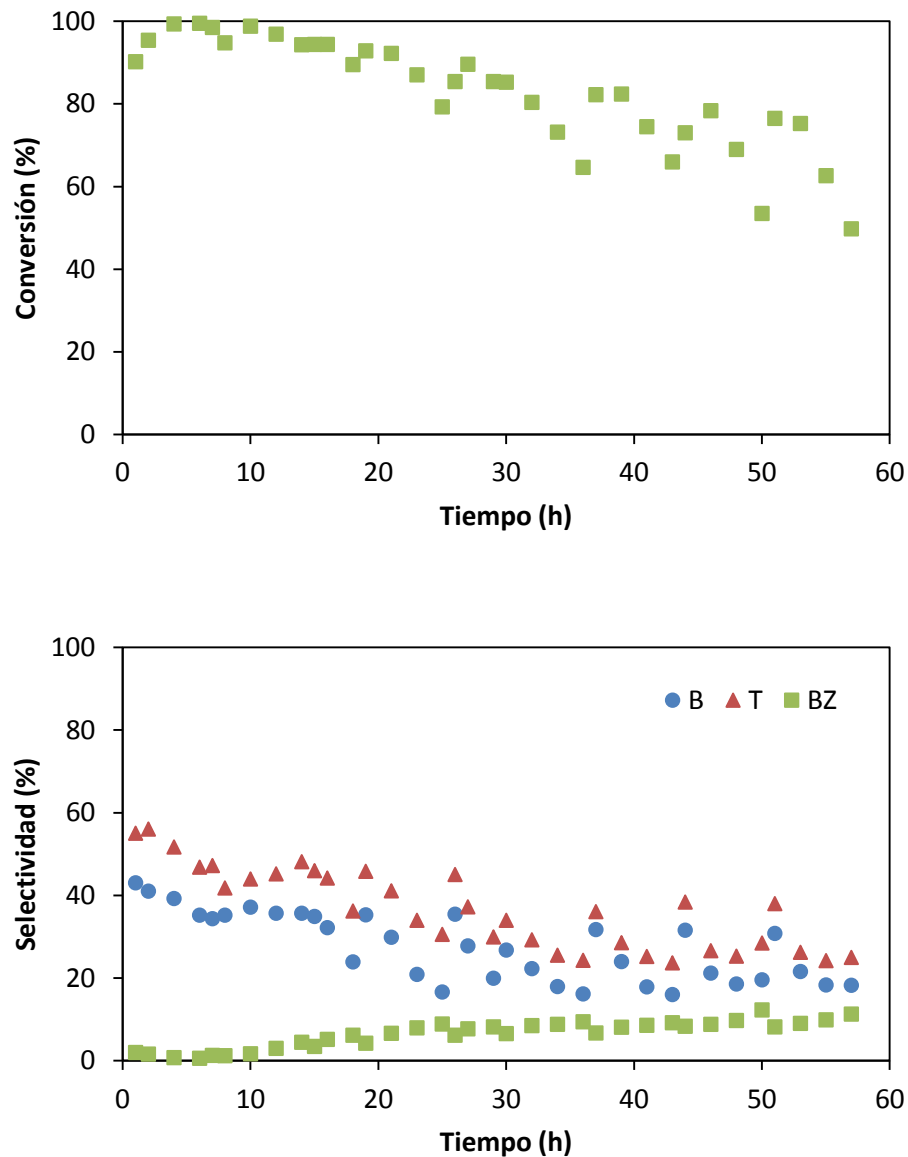


FIGURA 5.7: Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pt/Al₂O₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, BZ = benzaldehído)

En la Figura 5.7 se muestra la curva de desactivación para el catalizador de platino. Se observa que la desactivación es muy suave, apreciándose zonas de estabilidad del catalizador. Se observa durante las primeras 20 horas de reacción una elevada conversión aproximadamente constante, quizás resultado del empleo de una masa de catalizador demasiado alta (0.25g), lo que se traduce en un tiempo espacial demasiado alto, y como consecuencia la desactivación del catalizador puede quedar enmascarada (se obtienen conversiones muy altas aunque se produzca una desactivación parcial).

Para el caso del platino soportado sobre alúmina, Figura 5.7, la reacción es más selectiva hacia la formación de tolueno y benceno, aunque se produce una disminución de la selectividad a ambos productos durante las primeras 20 horas de reacción, permaneciendo después estable hasta las 60 horas para ambos en torno al 30%. La selectividad hacia el benzaldehído no supera el 20%.

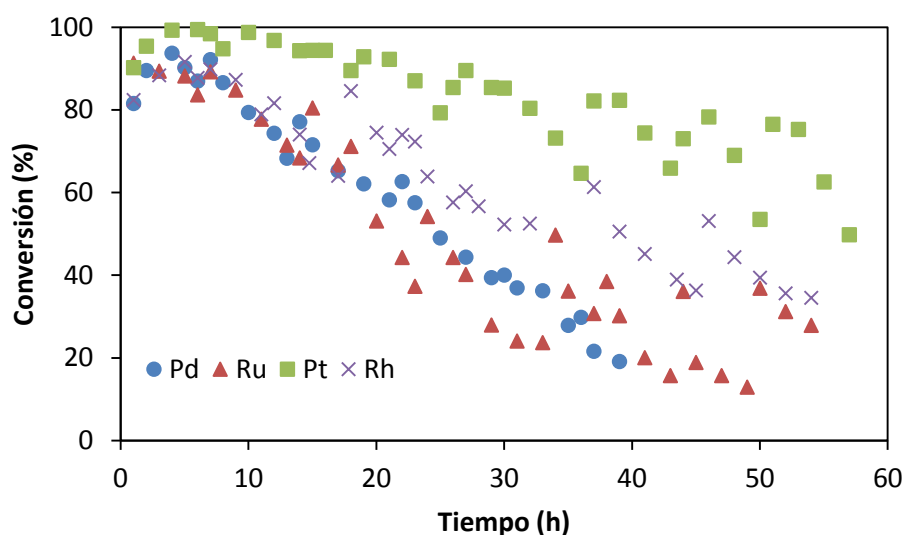


FIGURA 5.8: Comparación de las curvas de desactivación de los cuatro catalizadores empleados con alcohol bencílico a $T=325^{\circ}\text{C}$ y 5 bar

En la Figura 5.8, en la que se representan las curvas de desactivación para los cuatro catalizadores empleados, rutenio, rodio, platino y paladio, todos soportados sobre alúmina, se comprueba que el catalizador que presenta un mayor descenso de su actividad es el paladio, mientras que el rutenio y el rodio, aún perdiendo actividad con el tiempo, consiguen mayores conversiones para 60 horas de reacción. El platino es el que proporciona mayores conversiones con una cierta estabilidad.

La desactivación de catalizadores puede caracterizarse también mediante modelos. Así, al observarse desactivaciones relativamente rápidas los datos obtenidos suelen ajustarse de manera satisfactoria a cinéticas de primer orden. En este tipo de cinéticas, la variación de la actividad con el tiempo es directamente proporcional a la actividad en cada instante:

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot a$$

Donde a es la actividad catalítica, definida como $a = \frac{(-r_A)_t}{(-r_A)_0}$ y k_d la constante de desactivación. Integrando esta ecuación y suponiendo una cinética de reacción de primer orden se obtiene una expresión como la que sigue:

$$a = a_0 \cdot \exp(-k_d \cdot t)$$

Por otro lado, si definimos la velocidad de reacción, para una cinética de primer orden, se tiene que:

$$(-r_A) = k \cdot C_A \cdot a = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

Integrando, se obtiene una expresión para la actividad catalítica, a , en función de la conversión:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \ln(1 - x_A) = -k \cdot \tau \cdot a \rightarrow a = \frac{\ln(1 - x_A)}{-k \cdot \tau}$$

La actividad catalítica inicial por analogía, se expresaría:

$$a_0 = \frac{\ln(1 - x_0)}{-k \cdot \tau}$$

Sustituyendo ambas expresiones de la actividad catalítica a tiempo t y a tiempo inicial en la ecuación de la actividad en función del tiempo, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\ln(1 - x_A)}{\ln(1 - x_0)} = e^{-k_d \cdot t}$$

En esta ecuación (x_A) es la conversión en función del tiempo de reacción (t), función de dos parámetros: x_0 , la conversión extrapolada a tiempo cero y k_d , la constante de desactivación.

En la Tabla 5.7 se incluyen los valores de X_0 , que proporcionan una idea de la actividad del catalizador, y de k_d , que cuantifican la desactivación, para los catalizadores estudiados. Se puede observar como el parámetro k_d es menor para el catalizador de platino, y mayor para el de rutenio, de acuerdo con los resultados de la Figura 5.8. En cuanto a los valores de x_0 , sería de esperar que con el catalizador de platino se alcanzase el máximo, pero es el rutenio el que proporciona un valor más alto. De todas formas, ya se apreciaba en la Figura 5.8 que la conversión inicial para todas las fases activas era muy alta, con valores cercanos al 90% en la mayoría de los casos, independientemente de la fuerte desactivación sufrida a posteriori.

TABLA 5.7: Datos constante de desactivación de las distintas fases activas y conversión a tiempo cero para la HDO del alcohol bencílico

Catalizadores	k_d (h^{-1})	r^2	X_0 (%)
Pd/Al ₂ O ₃	0.035	0.72	78
Ru/Al ₂ O ₃	0.054	0.79	94
Rh/Al ₂ O ₃	0.020	0.73	79
Pt/Al ₂ O ₃	0.007	0.22	86

A la vista de los resultados del ajuste, se puede concluir que en ningún caso el ajuste es bueno, basándonos en los valores del coeficiente de regresión incluido en la Tabla 5.7. De todas formas, los resultados concuerdan con los datos experimentales obtenidos de los estudios de desactivación, el platino es el catalizador más prometedor, dada su mayor actividad durante la reacción de HDO, y su menor desactivación. Así, la menor constante de desactivación es la del platino, siendo como era de esperar además el peor ajuste, debido a que es el catalizador que menos se desactiva y por tanto menos se ajusta a la cinética de desactivación propuesta.

A la vista de la Figura 5.9 y de la Figura 5.10, se observa, que para catalizadores frescos (al comienzo de la reacción) el rendimiento (definido para cada compuesto como el producto de la conversión de alcohol bencílico y la selectividad de cada producto de reacción) de tolueno es igual en los cuatro catalizadores estudiados. Sin embargo, para catalizadores usados (al final de la reacción), aun siendo muy bajos los valores en todos los casos, el mayor rendimiento se obtiene para el paladio, que es el catalizador que presenta una mayor desactivación durante la reacción. La formación de tolueno es muy positiva, ya que se desoxigena, pero sin romper enlaces carbono-carbono. El catalizador de platino produce mayor rendimiento a benceno que los demás catalizadores, ya que es el que presenta una menor desactivación. La formación de

benceno también es favorable, aunque en menor medida que la de tolueno, en este caso se desoxigena, pero se pierde un átomo de carbono.

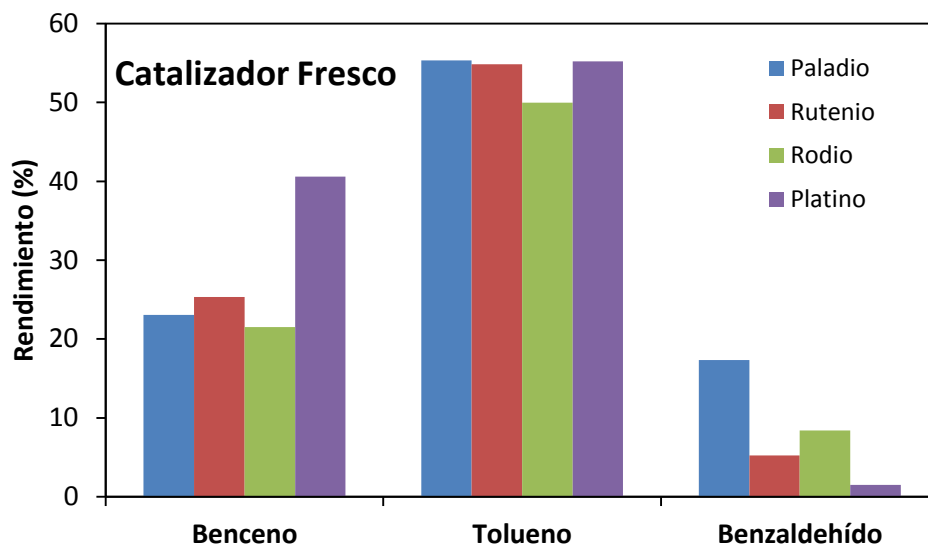


FIGURA 5.9: Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos frescos con alcohol bencílico, $T=325^{\circ}\text{C}$ y $P=5\text{bar}$

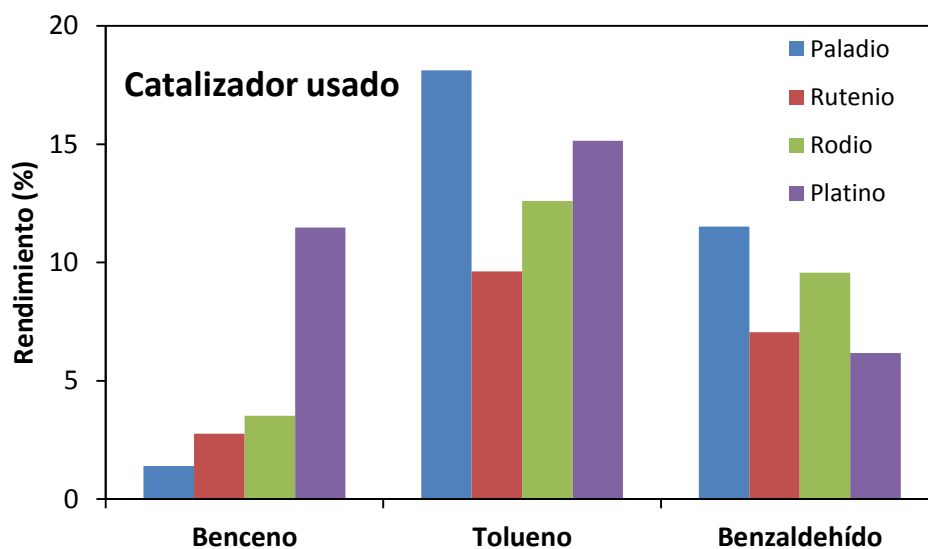


FIGURA 5.10: Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos usados con alcohol bencílico $T=325^{\circ}\text{C}$ y $P=5\text{bar}$

Los cuatro catalizadores usados muestran una tendencia muy similar hacia la formación de benzaldehído, así al comienzo de la reacción los rendimientos hacia este compuesto son bajos

en todos los casos, situándose en valores inferiores al 20% para todos. Se observa que la selectividad hacia el benzaldehído es bastante estable con el transcurso del tiempo, no superando valores del 15% con ninguno de los catalizadores usados, siendo el mayor rendimiento recogido el del paladio. Que la reacción sea menos selectiva hacia benzaldehído es positivo, ya que lo que se pretende es desoxigenar, siendo el platino el catalizador que presenta un menor rendimiento para 60 horas de reacción.

5.3.2. Caracterización de los catalizadores empleados

Tras el estudio de la influencia de la naturaleza metálica del catalizador empleado en las reacciones de hidrodesoxigenación de alcohol bencílico en metilciclohexano a 325°C, tiene gran importancia establecer las posibles causas que provocan la desactivación de los catalizadores mediante su caracterización. Las técnicas de caracterización empleadas han sido la fisorción con nitrógeno, para la determinación del área superficial y el volumen de poros, la microscopía electrónica de transmisión (TEM), y la oxidación a temperatura programada conectada a un espectrómetro de masas (TPO-MS). Las primeras técnicas se han realizado tanto para los catalizadores frescos, como para los usados, mientras que la caracterización por TPO-MS, sólo se ha aplicado a los catalizadores después de utilizados en la reacción.

- Determinación del área BET y del volumen de poros

Las isothermas correspondientes a los catalizadores frescos y usados en la reacción de HDO de alcohol bencílico, de paladio, rutenio, rodio y platino se pueden ver en la Figura 5.11, la Figura 5.12, la Figura 5.13, y la Figura 5.14.

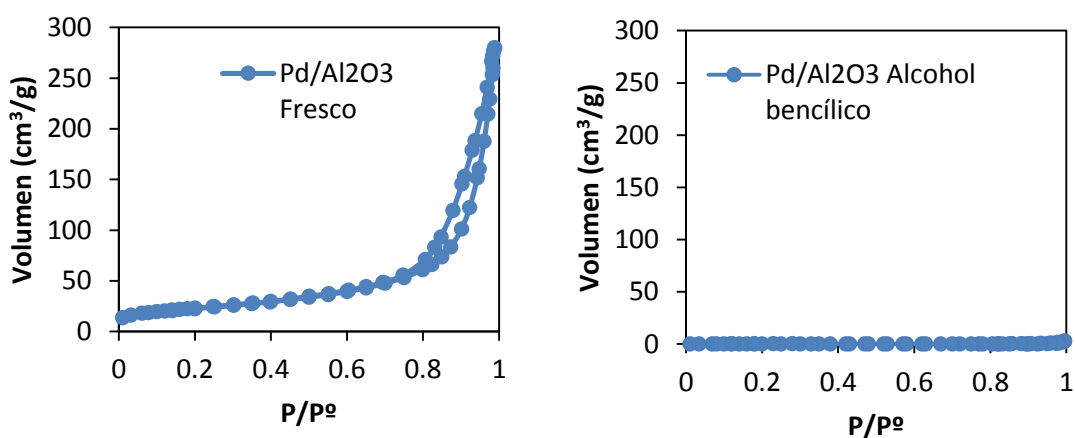


FIGURA 5.11: Isothermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pd/Al₂O₃ con alcohol bencílico

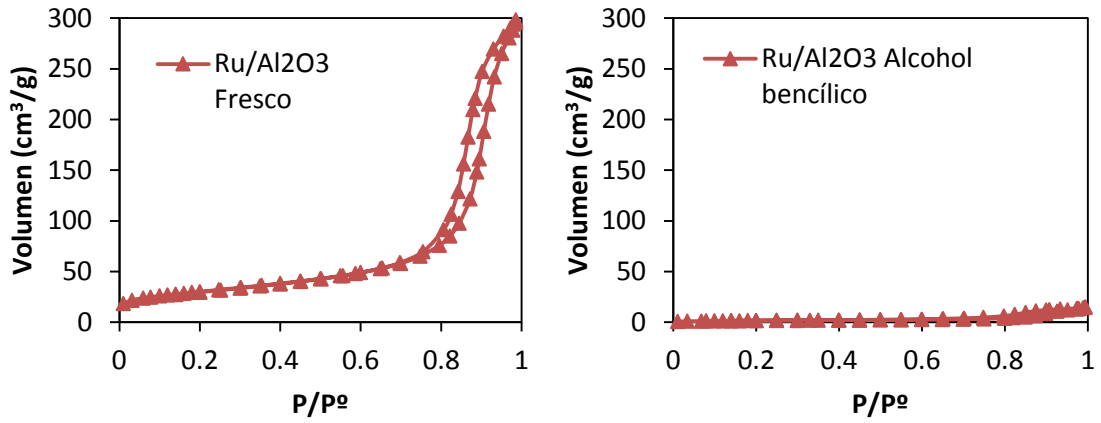


FIGURA 5.12: *Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Ru/Al₂O₃ con alcohol bencílico*

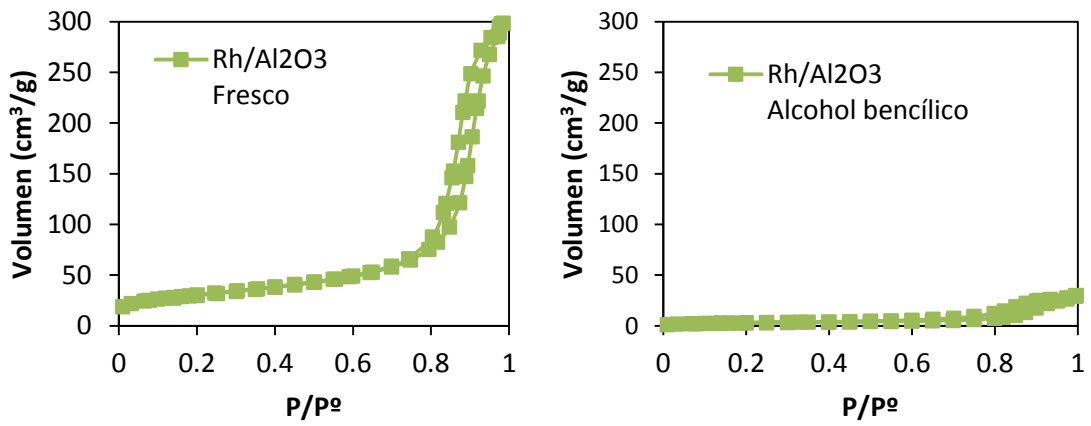


FIGURA 5.13: *Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Rh/Al₂O₃ con alcohol bencílico*

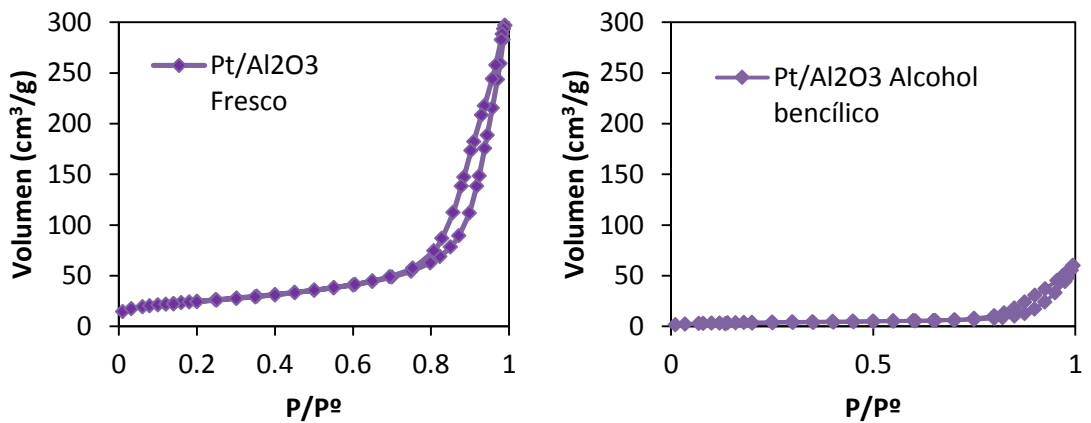


FIGURA 5.14: *Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al₂O₃ con alcohol bencílico*

Las isothermas obtenidas son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, es decir, corresponden a sólidos mesoporosos. Se caracterizan por el bucle de histéresis, asociado a la condensación capilar en mesoporos. Las isothermas correspondientes a los catalizadores de rutenio y rodio son más similares entre sí, que con las isothermas de los catalizadores de platino y paladio, sobre todo en la parte superior de la isoterma. Además las áreas BET y el volumen de poros son similares para los dos primeros catalizadores, como se observa en la Tabla 5.8.

Las áreas BET de los catalizadores usados difieren del área BET del catalizador fresco. Para el caso del catalizador de paladio soportado sobre alúmina, para el que se alcanzan conversiones cercanas a cero, la superficie específica del catalizador disminuye en una gran proporción, con un valor de 0.5 m²/g, valor muy lejano del obtenido para el mismo catalizador fresco, para el que se obtuvo un área BET de 82 m²/g.

Las áreas BET de los catalizadores usados de rutenio y rodio, también difieren del área BET de los catalizadores frescos. En el caso del rutenio, este pasa de un área específica de 106 m²/g a 6 m²/g para el catalizador usado. Lo mismo ocurre con el rodio, que también reduce su superficie específica considerablemente, aunque en menor medida que en el caso del rutenio, alcanzándose en este caso un valor de 11 m²/g, cuando inicialmente tenía 107 m²/g.

El platino soportado sobre alúmina, que a la vista de los resultados de las curvas de desactivación es el catalizador más favorable para la reacción de HDO de alcohol bencílico con metilciclohexano, también reduce su área BET, pasado de 87 m²/g a 14 m²/g, siendo el catalizador que menos reduce su área específica.

TABLA 5.8: Área BET y volumen de poro de los catalizadores de reacción HDO con alcohol bencílico en metilciclohexano

Catalizadores	Tipo	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	% Disminución área BET
Pd/Al ₂ O ₃	Fresco	82	0.43	-
Ru/Al ₂ O ₃	Fresco	106	0.47	-
Rh/Al ₂ O ₃	Fresco	107	0.47	-
Pt/Al ₂ O ₃	Fresco	87	0.46	-
Pd/Al ₂ O ₃	Alcohol bencílico	0.5	0.33	99.28
Ru/Al ₂ O ₃	Alcohol bencílico	6	0.02	94.43
Rh/Al ₂ O ₃	Alcohol bencílico	11	0.05	89.86
Pt/Al ₂ O ₃	Alcohol bencílico	14	0.09	83.75

En cuanto al volumen de poros, sucede lo mismo que con las superficies específicas, el rutenio, que es el catalizador que peor se comporta en estas condiciones de reacción, es el que presenta un menor volumen de poros con $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$, seguido del rodio con $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$, y por último el platino, que al igual que pasaba con el área BET reduce su volumen de poros de manera considerable pero en menor medida que los otros dos catalizadores.

Sin embargo, para el catalizador de paladio soportado sobre alúmina, el volumen de poros no disminuye tanto, obteniéndose $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador fresco y $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador usado. Estos datos se encuentran recogidos en la Tabla 5.8.

Se calculó la fracción de área BET que se redujo durante la reacción para cada uno de los catalizadores empleados, incluyéndose en la Tabla 5.8, se observa que el catalizador sobre el que se produce un mayor pérdida de superficie es el paladio alúmina, y el que conserva más superficie específica es el platino alúmina.

En la Figura 5.15 se ha representado la relación entre la conversión final y la conversión al inicio de la reacción, frente a la disminución de superficie específica (en tanto por ciento) de cada uno de los catalizadores en la reacción de HDO de alcohol bencílico. Como es de esperar el catalizador que presenta una mayor relación conversión final/inicial es el catalizador de platino, que a su vez es el que tiene una menor disminución de su área BET al final de la reacción, tras 60 horas de operación. Como se puede observar, según la Figura 5.15 el orden de peor a mejor comportamiento de los cuatro catalizadores probados con alcohol bencílico sería; $\text{Pd} < \text{Ru} < \text{Rh} < \text{Pt}$.

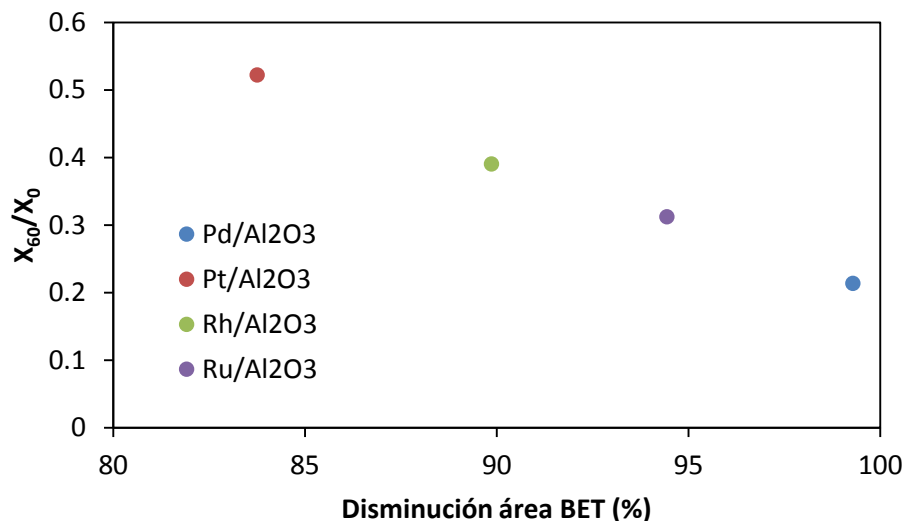


FIGURA 5.15: Gráfica de relación de X_{60}/X_0 frente a disminución de área BET (%) del Pd, Pt, Rh y Ru

Por tanto, los resultados concuerdan con los estudios de estabilidad realizados, el catalizador que presenta una desactivación más fuerte y en menos horas, es el catalizador de paladio, que a su vez, es que representa una mayor disminución de su superficie específica. Por el contrario, el catalizador que presenta una menor disminución de su área BET es el platino, que como ya se ha mostrado, presentaba una cierta estabilidad con el tiempo, y fue el catalizador con el que se obtuvieron mejores resultados para el alcohol bencílico en metilciclohexano.

- Caracterización de los catalizadores mediante técnicas de oxidación a temperatura programada: TPO

Los catalizadores usados se analizaron mediante la técnica de oxidación a temperatura programada, TPO, monitorizando los perfiles de concentración de CO₂ y O₂. A partir de la observación de la señal emitida de CO₂ por los distintos catalizadores, se pretende obtener información sobre las posibles causas de desactivación de los catalizadores estudiados durante la reacción de HDO con alcohol bencílico.

Para llevar a cabo el análisis se estableció una rampa de temperaturas de 5°C/min desde 50°C hasta 900°C para los catalizadores de paladio, rutenio y rodio.

La Figura 5.16 permite realizar una comparación entre las emisiones de CO₂ recogidas durante los análisis de los cuatro catalizadores usados con alcohol bencílico en metilciclohexano.

Para el paladio alúmina la señal del CO₂ presenta un único pico a una temperatura de 693°C, este pico se atribuye a la combustión de los depósitos carbonosos (coque) formados sobre el catalizador.

En el perfil de TPO para el catalizador de rutenio alúmina, a medida que aumenta la temperatura, la señal de CO₂ también aumenta hasta alcanzar su mayor pico a 595°C, aunque también hay otro pequeño pico a los 370°C.

El perfil de TPO del catalizador de rodio soportado sobre alúmina tiene características muy similares al proporcionado por el catalizador de rutenio alúmina: la señal emitida por el CO₂, presenta dos picos de emisión, que aparecen a temperaturas similares al catalizador anterior, el primero se forma sobre los 400°C, y el segundo a los 600°C.

Los resultados obtenidos para el catalizador de platino alúmina reflejan una emisión de CO₂ en dos picos, el primero se forma a los 300°C, y el segundo sobre los 580°C. En cuanto al platino, la forma de la curva formada por la emisión de CO₂ es diferente, lo que puede estar relacionado

con que la desactivación del catalizador sea más suave que para el rutenio o el rodio. Las señales de dióxido de carbono para los catalizadores usados de rutenio y rodio presentan una forma muy similar, al igual que ocurría con los valores de las áreas BET para ambos catalizadores. En cuanto, al paladio, se observa que el área de la curva es mucho más grande, y se justifica por tanto, la mayor desactivación del catalizador por formación de más depósitos carbonos sobre la superficie del catalizador.

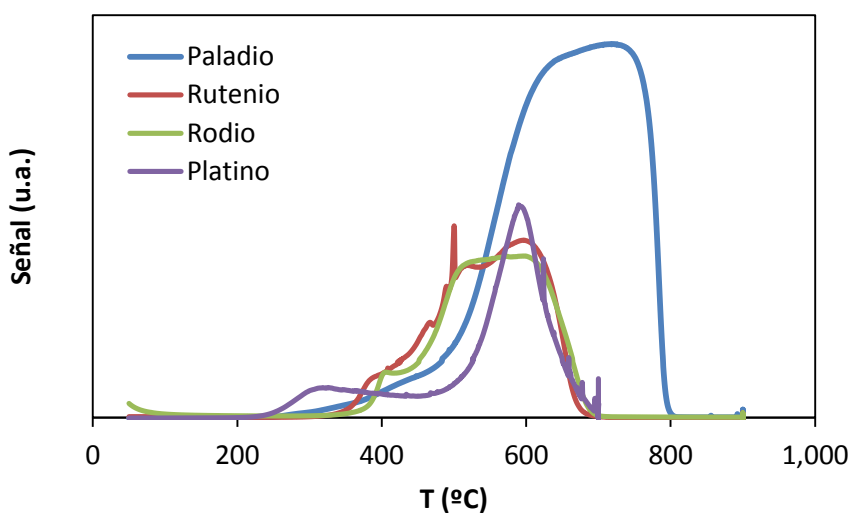


FIGURA 5.16: Comparación de la señal de CO_2 para los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las reacciones con alcohol bencílico

Al igual que se hizo con el área BET, se ha representado la relación entre la conversión final y la inicial de cada catalizador en la reacción HDO de alcohol bencílico frente al valor del área del pico de CO_2 obtenido. El área del pico de cada catalizador se ha integrado mediante el programa OriginPro 8. Así, en la Figura 5.17 se observa que el catalizador con menor área de pico, y por tanto, el que presenta menos depósitos carbonosos sobre su superficie, es el platino, que también representa la mayor relación conversión final/inicial. Y al igual que sucedía con el área superficial el catalizador que más se desactiva, y por tanto tiene una relación conversión final/inicial menor es el de paladio, que a su vez presenta un área de pico mucho mayor.

Por último, se ha representado el área de pico de CO_2 frente a la disminución de área BET del catalizador en la reacción HDO del alcohol bencílico, como se puede ver la Figura 5.18. El catalizador con mayor disminución de superficie específica y mayor área de pico es el paladio, confirmándose de nuevo que es el catalizador que peor se comporta. Así de peor a mejor se

ordenaría como sigue: Pd<Ru<Rh<Pt, siendo el platino el catalizador para el que se han obtenido mejores resultados.

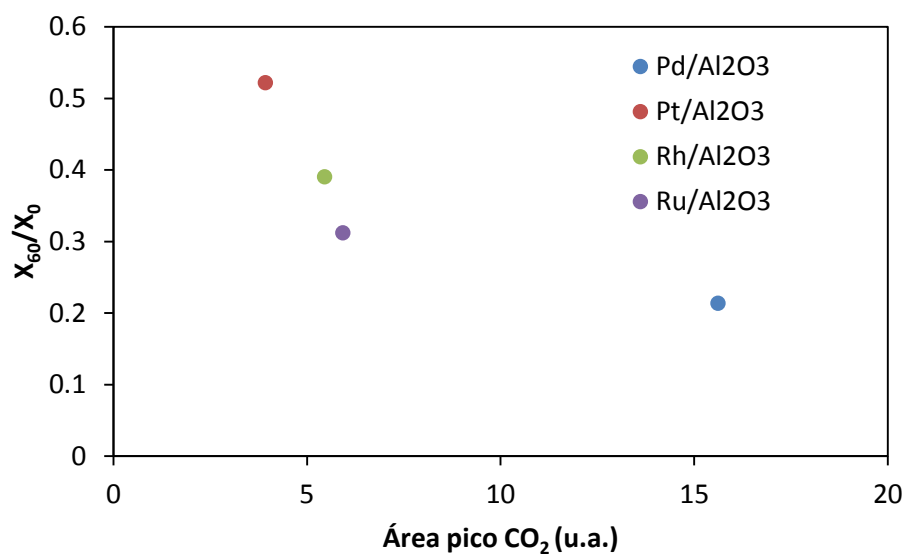


FIGURA 5.17: Gráfica de relación de X_{60}/X_0 frente al área del pico de CO_2 del Pd, Pt, Rh y Ru

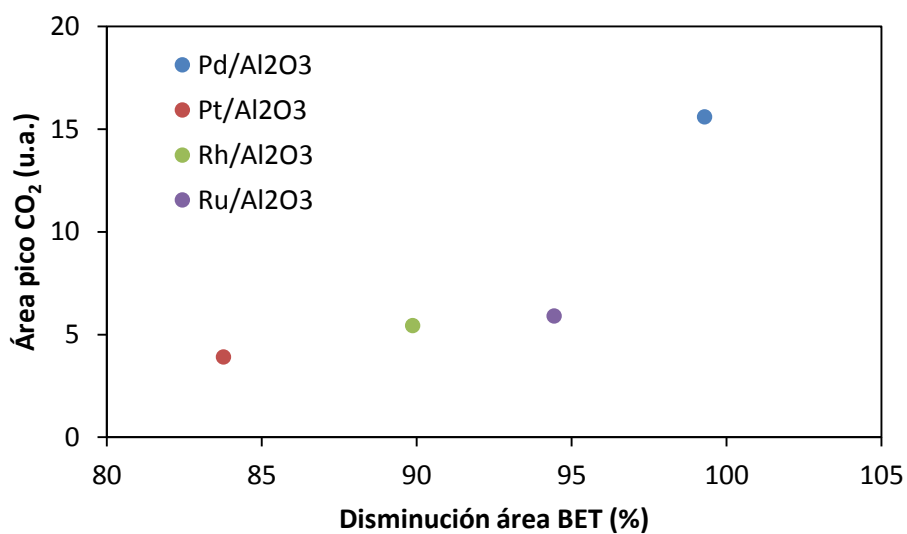


FIGURA 5.18: Representación gráfica del área del pico de CO_2 frente al área BET del Pd, Pt, Rh y Ru

La información más relevante que se obtiene tras el estudio de TPO es que la pérdida de superficie activa de los catalizadores es debida a la formación de depósitos carbonosos en todos los casos. Además, en el caso concreto del catalizador de Pd, la naturaleza de los depósitos carbonosos parece ser distinta.

- Microscopía electrónica de transmisión

Tanto los catalizadores frescos como los usados fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM), con el fin de obtener información de las cristalitas de metal activo sobre el soporte, en este caso alúmina.

Así en la Figura 5.19 se muestran las fotografías de los cuatro catalizadores frescos tomadas mediante TEM, y en la Figura 5.20 las fotografías de los mismos catalizadores desactivados tras la reacción de HDO.

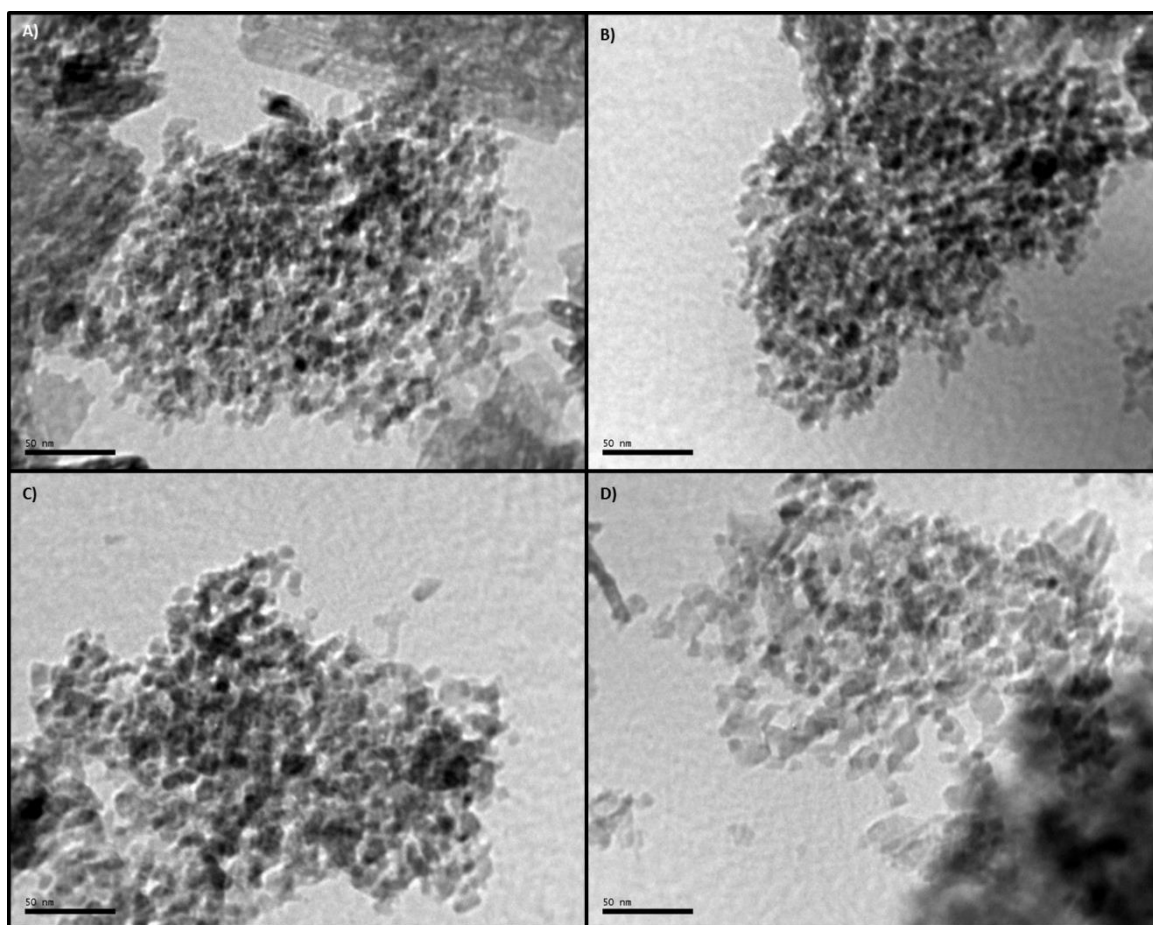


FIGURA 5.19: Fotografías TEM de los catalizadores frescos soportados sobre alúmina, a) Pd, b) Pt, Rh c) y d) Ru

En las fotografías se puede diferenciar entre una estructura general filamentosa, y pequeñas cristalitas, que serían la fase activa del metal. Por ejemplo, en la Figura 5.20 A) y B), de paladio y platino respectivamente, esto se aprecia con bastante claridad

Por otro lado, en la Figura 5.20 también se puede observar la formación de depósitos carbonosos en los catalizadores desactivados. En la imagen D), correspondiente con el catalizador de rutenio, es sobre la que mejor se diferencia este tipo de estructura, similar a una huella digital, aunque la estructura tipo grafito se observa en las cuatro fotografías.

Se ha realizado más fotografías que las incluidas en la Figura 5.19 y la Figura 5.20, para conseguir imágenes del mayor número de cristalitas posible para los cuatro catalizadores, frescos y desactivados. Por ejemplo, en el caso del catalizador desactivado de platino se han medido 159 partículas, gracias al gran número de fotografías realizadas. Esto ha permitido calcular los histogramas de distribución de tamaños de cristalita para los cuatro catalizadores estudiados, tanto frescos como desactivados.

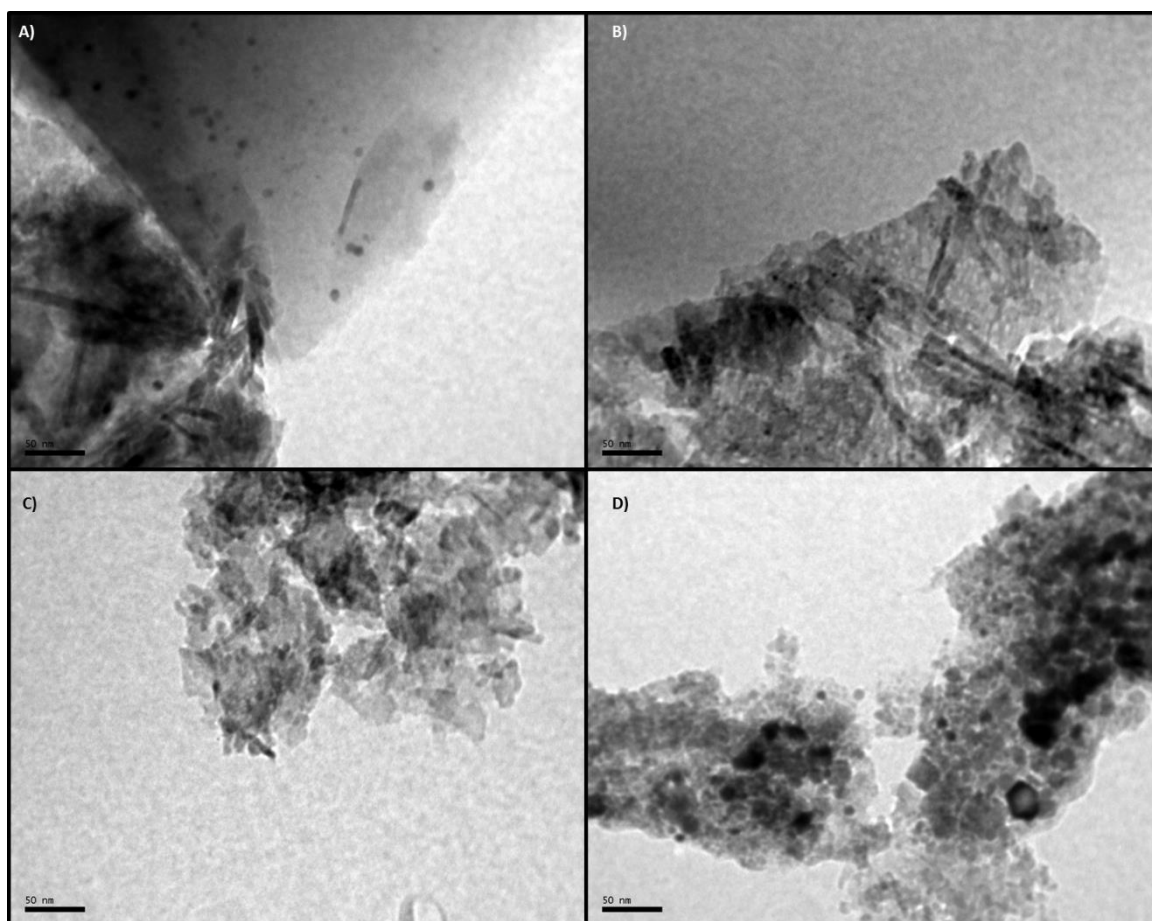


FIGURA 5.20: Fotografías TEM de los catalizadores usados en la reacción de HDO con alcohol bencílico, a) Pd, b) Pt, Rh c) y d) Ru

En la Figura 5.21, Figura 5.22, Figura 5.23 y Figura 5.24, se representa la frecuencia normalizada, que se calcula como el cociente entre el número de cristalitas de fase activa con

un diámetro característico dentro del intervalo de diámetros considerado y el número total de cristalitas medidas, expresado en tanto por ciento. Se puede observar sinterización de las cristalitas del metal para los cuatro catalizadores, siendo mucho mayor la sinterización para los catalizadores de paladio, rodio y rutenio. En el platino, aunque en menor medida también se aprecia cierta sinterización de la fase activa.

Por tanto, para los cuatro catalizadores ensayados se observó cierta sinterización durante la reacción de HDO. Los catalizadores con mayores niveles de sinterización han sido los que provocaron una mayor pérdida de actividad catalítica durante los ensayos de estabilidad, siendo más notable la desactivación en el caso del paladio. Los mejores resultados obtenidos para el caso del platino, concuerdan con la menor sinterización observada.

Aunque se produce sinterización de la fase activa para los cuatro catalizadores, se observó una desactivación muy fuerte para Pd, Ru, y Rh, entonces puede que la sinterización no sea la principal causa de desactivación del catalizador. Además la temperatura de reacción ha sido de 325°C y aunque la sinterización de la fase activa provoca desactivación del catalizador a temperatura altas, 325°C difiere bastante de las temperaturas de Tammann para los cuatro catalizadores estudiados.

Así, no parece que el cambio en la distribución de tamaños tenga una tendencia clara sobre la desactivación, a diferencia de lo que se observó con el coque, donde a mayor formación de depósitos carbonosos, se produjo una mayor pérdida de actividad catalítica del catalizador.

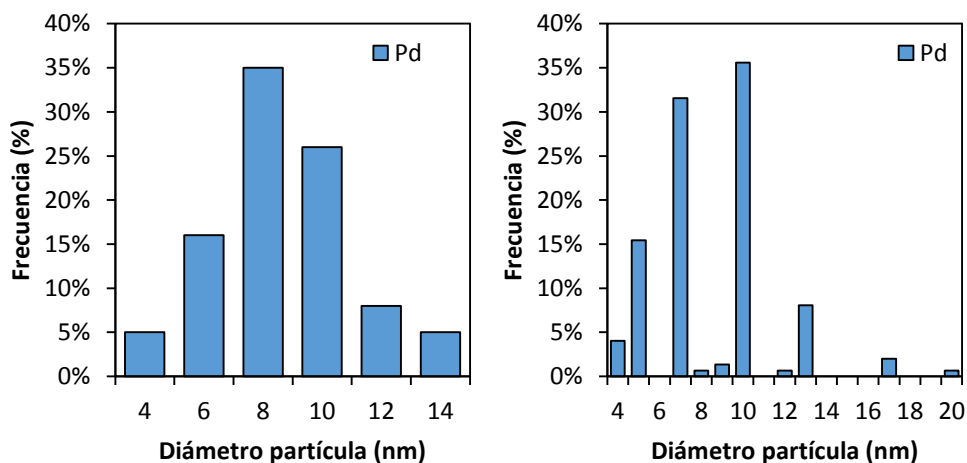


FIGURA 5.21: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de paladio fresco y usado tras la reacción de HDO con alcohol bencílico

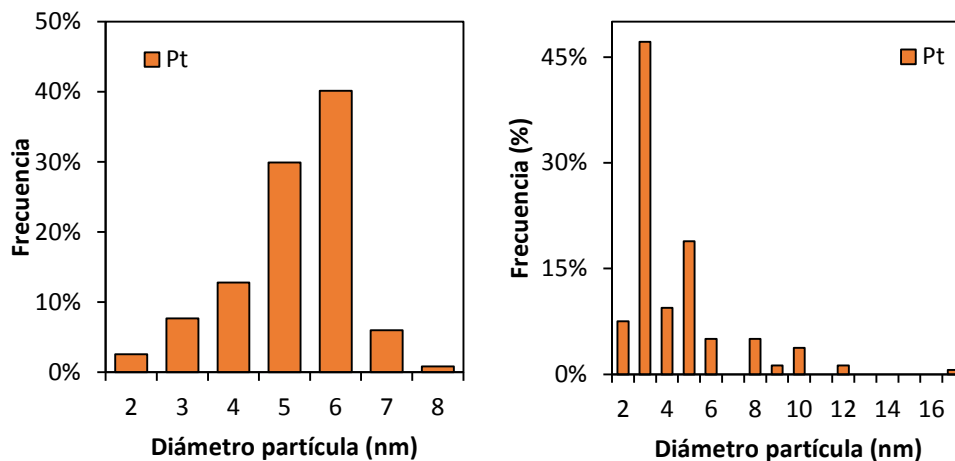


FIGURA 5.22: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de platino fresco y usado tras la reacción de H₂O con alcohol bencílico

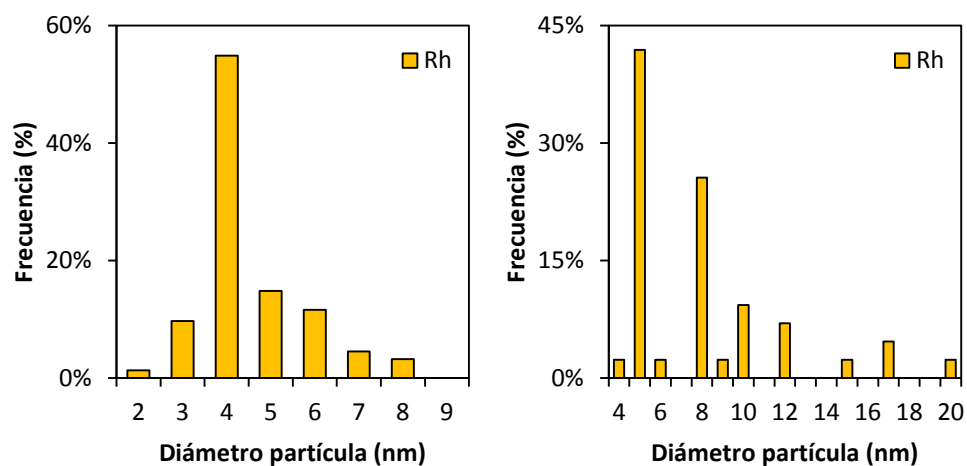


FIGURA 5.23: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de platino fresco y usado tras la reacción de H₂O con alcohol bencílico

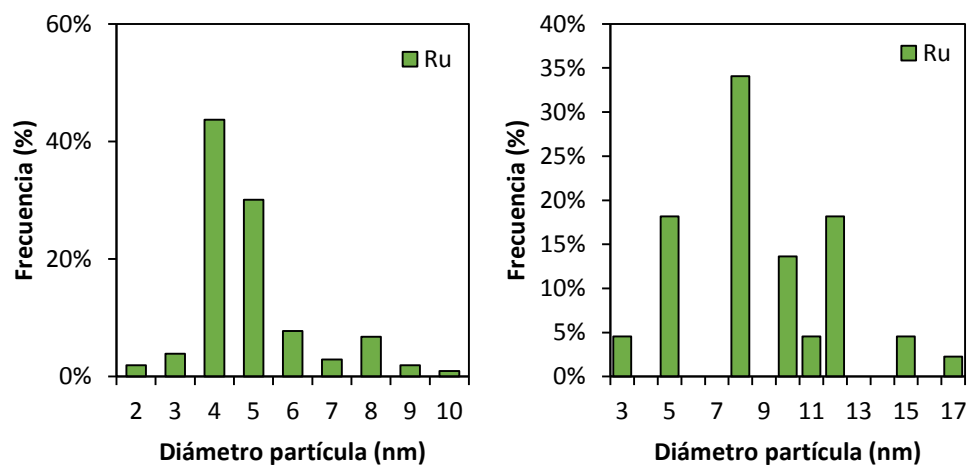


FIGURA 5.24: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de rutenio fresco y usado tras la reacción de H₂O con alcohol bencílico

Una vez analizados los datos se puede concluir que:

- Los catalizadores de rodio y rutenio resultan ineficaces para la reacción de HDO de alcohol bencílico.
- El catalizador de platino, aunque sufre una ligera pérdida de actividad es el catalizador más prometedor bajo las condiciones de operación observadas.
- Todos los catalizadores sufren una importante disminución de superficie activa, debida a la formación de depósitos carbonosos en todos los casos, pudiendo ser los del paladio de naturaleza distinta a el resto de metales.
- El aumento de la distribución de tamaños de los catalizadores tras la reacción de HDO, no parece guardar relación con la importante pérdida de actividad sufrida.

5.3.3. Influencia del soporte del catalizador

Muchas veces, no sólo la fase activa juega un papel importante en la desactivación de los catalizadores, sino que también la naturaleza del soporte tiene una influencia notable sobre la estabilidad del catalizador durante la reacción. Por ello, se ha decidido realizar un estudio comparativo de dos soportes, el soporte empleado en el apartado anterior, alúmina, y carbón activo. Se ha propuesto como fase activa para este estudio el paladio, debido a que era el metal precioso que provocaba una desactivación más fuerte, y en menos horas. Se pretende comprobar si un cambio en el soporte mejora sustancialmente la vida útil de catalizador en las reacciones de hidrogenación de alcohol bencílico con metilciclohexano en las condiciones más desfavorables. El carbón activo, dado su carácter menos ácido que la alúmina, podría disminuir la formación de coque sobre el catalizador y disminuir su desactivación.

Estos estudios se han realizado a una presión constante de 5 bar durante todos los experimentos. Para llevar a cabo los experimentos se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de alcohol bencílico en metilciclohexano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, con el fin de evitar que la concentración de hidrógeno disminuya apreciablemente durante la reacción. Además, altas relaciones H_2 /compuesto orgánico son favorables para minimizar la desactivación por formación de coque. La temperatura ha sido 325°C y la masa de catalizador empleada 0.25 g, introduciendo además en el reactor como inerte 0.25 g de vidrio. Para permitir la posterior separación, el tamaño de partículas del

catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm . La duración de los ensayos de desactivación ha sido de unas 60 horas. La hidrodesoxigenación del alcohol bencílico, como ya se ha comentado en el apartado 5.3.1, da como productos de reacción, tolueno (T), benceno (B) y benzaldehído (BZ).

Las curvas de desactivación para el catalizador de paladio soportado sobre alúmina se recogen en la Figura 5.4 del apartado 5.3.1, que como ya se había comentado presenta una desactivación muy fuerte.

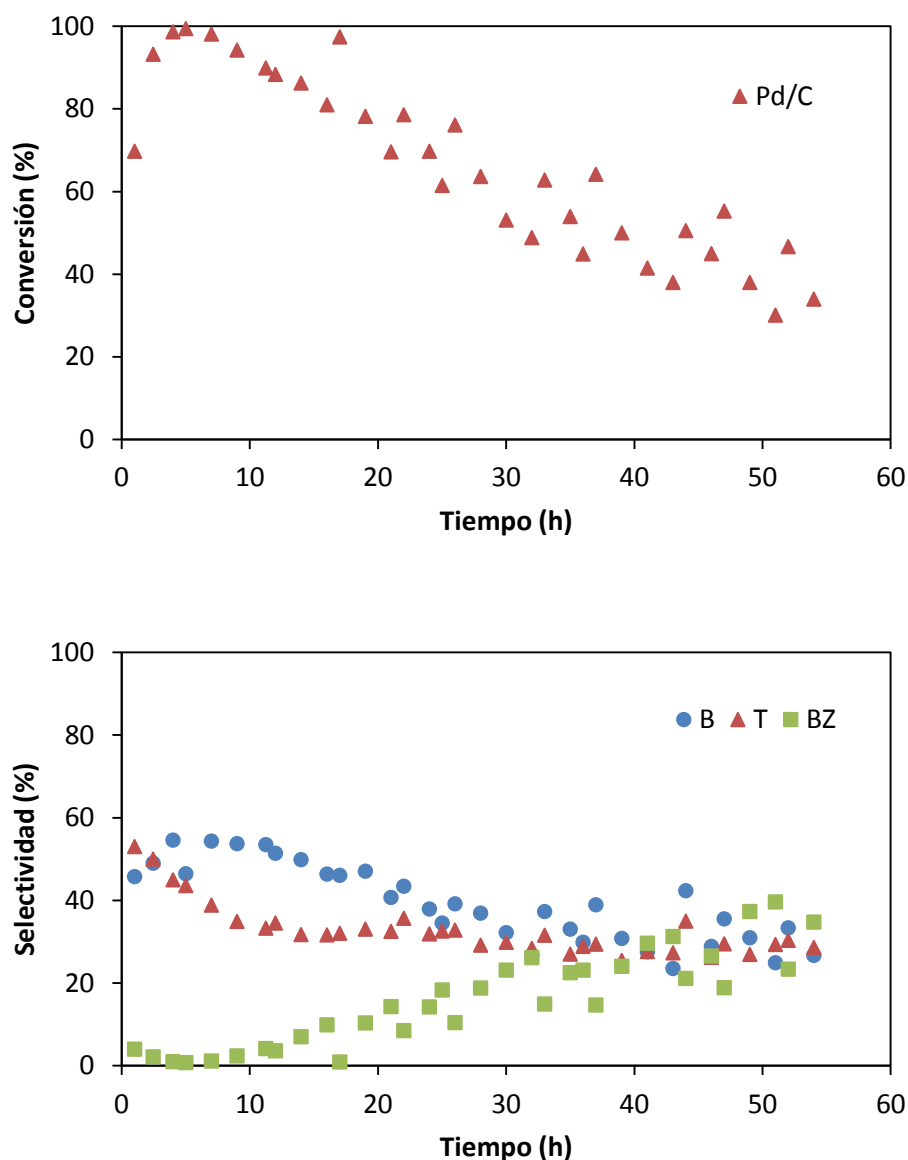


FIGURA 5.25: Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pd/C a $T=325^{\circ}\text{C}$ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (T = tolueno, BZ = benzaldehído, B = benceno)

En la Figura 5.25 se representan las curvas de desactivación y selectividad del catalizador de paladio soportado sobre carbón activo. Se observa una desactivación muy pronunciada. La selectividad hacia benzaldehído al comienzo de la reacción es prácticamente nula, y con el transcurso del tiempo aumenta de forma considerable hasta alcanzar valores cercanos al 40%. La selectividad a benceno aumenta suavemente durante las primeras 10 horas de reacción, para luego descender ligeramente y situarse estable en valores próximos al 40%. El tolueno comienza con valores altos, para luego alcanzar una cierta estabilidad a las 10 horas de reacción con valores menores del 30%.

En la Figura 5.26, en la que se representan las curvas de desactivación para ambos soportes en las mismas condiciones de operación, se observa que para 50 horas de reacción, en el caso del soporte de carbón activo la conversión es de aproximadamente el 30%, mientras que para las mismas horas de reacción en el caso de la alúmina la conversión sería prácticamente nula. Por tanto, aún no mejorando la estabilidad, el soporte de carbón activo tiene una pérdida de actividad más suave que el soporte de alúmina con el catalizador de paladio. De todas formas, con ninguno de los dos soportes con el paladio es posible llevar a cabo un estudio cinético, ya que no se aprecia estabilidad del catalizador con el tiempo.

El catalizador de platino con el soporte de alúmina, sigue comportándose de manera mucho más estable que cualquiera de los dos catalizadores de paladio.

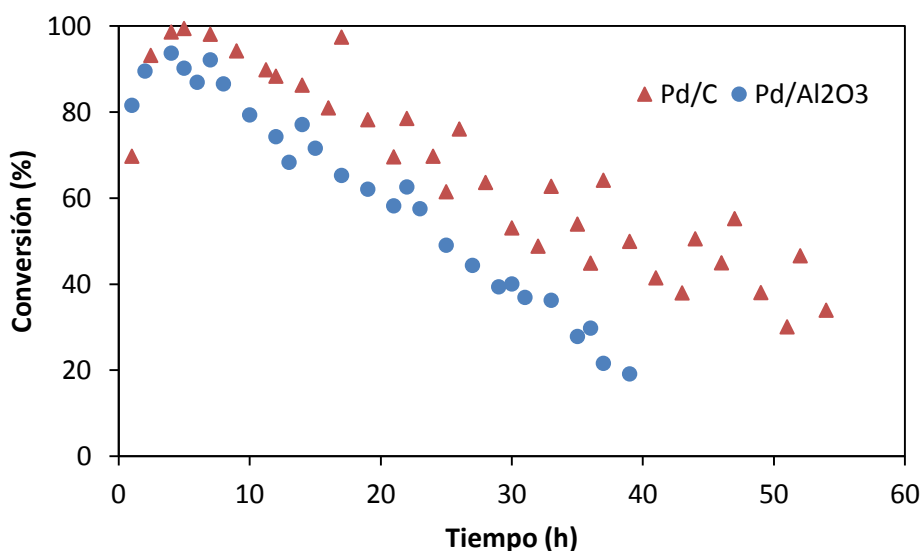


FIGURA 5.26: Curvas de desactivación de alcohol bencílico con Pd/Al₂O₃ y Pd/C a T=325°C

A la vista de la Figura 5.27, se observa que para ambos catalizadores el rendimiento hacia la formación de tolueno con el transcurso de la reacción es muy parecido. El benceno, sin embargo, presenta un mayor rendimiento para el catalizador de paladio carbón activo, lo cual desde el punto de vista de la HDO sería favorable, ya que se obtiene un compuesto libre de oxígeno. Con el benzaldehído pasa lo contrario, al comienzo de la reacción el rendimiento es mayor con el catalizador de paladio soportado sobre alúmina, pero según transcurre el tiempo al final el rendimiento sería mayor para el catalizador de paladio soportado sobre carbón activo.

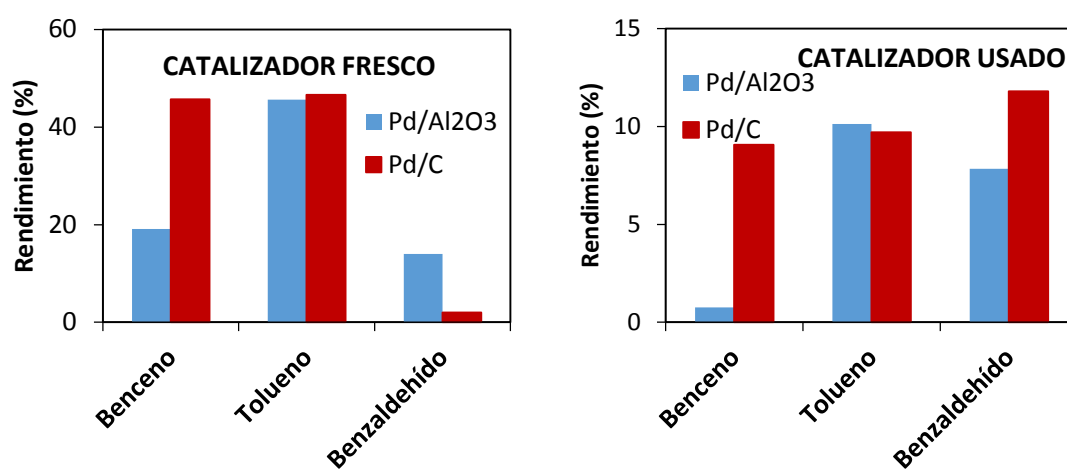


FIGURA 5.27: Rendimiento del catalizador de Pd/Al₂O₃ y Pd/C fresco y usado

5.3.4. Caracterización de los catalizadores empleados

Las técnicas de caracterización empleadas han sido la fisisorción con nitrógeno, para la determinación del área superficial y el volumen de poros, y la oxidación a temperatura programada conectada a un espectrómetro de masas (TPO-MS). La primera técnica se ha realizado tanto para los catalizadores frescos, como para los usados, mientras que la caracterización por TPO-MS, sólo se ha aplicado a los catalizadores utilizados en la reacción.

- Determinación del área BET y del volumen de poros

Las isothermas correspondientes al catalizador fresco y usado con alcohol bencílico de paladio soportado sobre alúmina ya se han mostrado en la Figura 5.11. Las isothermas del catalizador de paladio soportado sobre carbón activo fresco y usado en la reacción de HDO con alcohol bencílico se muestran en la Figura 5.28.

La isoterma para el catalizador de paladio soportado sobre carbón activo, según la clasificación de la IUPAC, corresponde con una isoterma de tipo I, que es la característica de los sólidos microporosos. Las áreas BET de los catalizadores usados difieren del área BET de los catalizadores frescos. Para el catalizador de paladio soportado sobre carbón activo usado, la superficie específica del catalizador usado es $326 \text{ m}^2/\text{g}$, mucho menor que la del catalizador fresco ($1396 \text{ m}^2/\text{g}$). Esta disminución es menor que la del catalizador soportado sobre alúmina, que usado proporciona una conversión cercana a cero con una superficie específica de $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$, valor mucho menor que el obtenido para el catalizador fresco ($82 \text{ m}^2/\text{g}$).

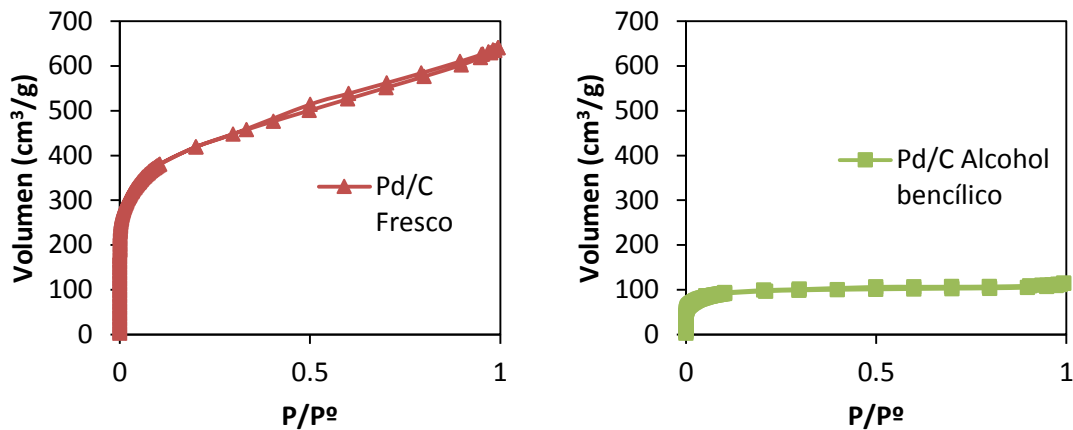


FIGURA 5.28: Isotermas de adsorción del catalizador de Pd/C fresco y usado con alcohol bencílico

TABLA 5.9: Área BET y volumen de poro de catalizadores de paladio en HDO con alcohol bencílico

Catalizadores	Tipo	Área BET (m^2/g)	Disminución área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)
Pd/ Al_2O_3	Fresco	82	-	0.43
Pd/C	Fresco	1396	-	0.45
Pd/ Al_2O_3	Alcohol bencílico	0.5	99.39	0.33
Pd/C	Alcohol bencílico	326	76.65	0.04

En cuanto al volumen de poros, sucede al contrario que en el área BET, se reduce mucho más para el catalizador de paladio soportado sobre carbón activo, pasando de $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ del catalizador fresco a $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador usado. Esto se puede explicar dado el carácter microporos del catalizador, ya que el coque formado produce el taponamiento de los

microporos. Sin embargo, para el soporte de alúmina, por ser un sólido mesoporoso, el volumen de poros no disminuye tanto, obteniéndose $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador fresco y $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador usado. En la Tabla 5.9 se recogen los datos comentados anteriormente.

- Caracterización de los catalizadores mediante técnicas de oxidación a temperatura programada: TPO

Los experimentos de TPO se realizaron para los catalizadores usados durante la reacción, y se monitorizaron los perfiles de concentración de CO , CO_2 y O_2 . Para llevar a cabo los experimentos, se ha programado una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde los 50°C hasta los 900°C .

En la Figura 5.16 y Figura 5.29 se observan los resultados para la emisión de CO_2 . Estos resultados permiten establecer algunas conclusiones acerca de la naturaleza de los depósitos formados sobre la superficie del catalizador. En los dos casos se observa CO_2 como producto de la oxidación, lo que indica la naturaleza carbonosa de los depósitos.

El perfil de TPO obtenido para el catalizador de paladio soportado sobre carbón activo refleja dos picos de emisión de la señal de CO_2 a unas temperaturas de 633°C y 775°C . Al igual que en el Perfil de TPO para el catalizador de paladio alúmina, a la vez que la señal de dióxido de carbono aumenta se produce una disminución de la señal de oxígeno registrada. En este caso, se observa también un pico de emisión de la señal de CO , a 712°C . Esto parece indicar que la naturaleza de los depósitos carbonos es diferente para los dos catalizadores estudiados.

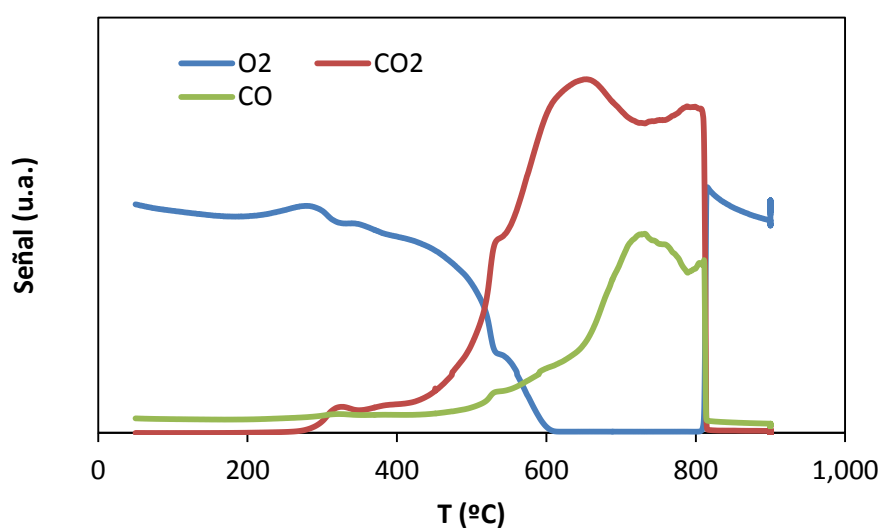


FIGURA 5.29: Perfiles TPO para el catalizador de Pd/C usado, HDO alcohol bencílico

En este caso, también fue realizado un análisis de TPO del catalizador de paladio carbón activo fresco (Figura 5.30), para determinar las temperaturas de combustión del soporte. En dicho análisis no se observó combustión del soporte por debajo de 800°C, con lo que la señal obtenida para el catalizador usado corresponde a la combustión de depósitos carbonosos.

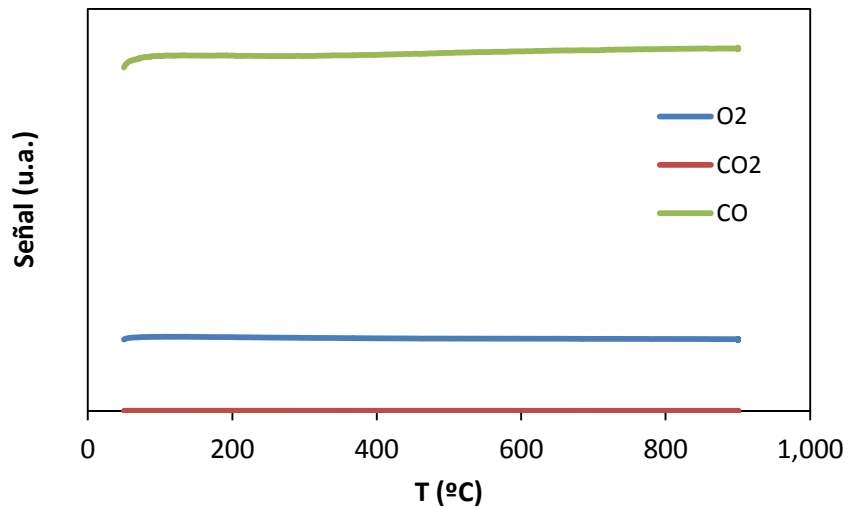


FIGURA 5.30: Perfil TPO para el catalizador de Pd/C fresco

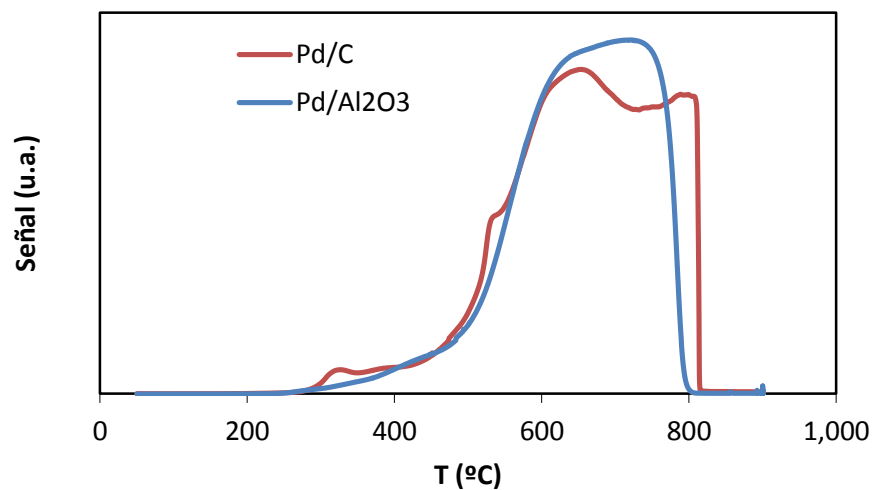


FIGURA 5.31: Comparación de la señal de CO₂ para el catalizador de Pd/Al₂O₃ y Pd/C usados

Si se realiza una representación de la señal de CO₂ emitida por los dos catalizadores usados tras la reacción de hidrogenación con alcohol bencílico, Figura 5.31, se observa que los picos de emisión obtenidos presentan características muy similares, observándose que la señal de dióxido de carbono comienza a emitirse prácticamente a la misma temperatura en los dos casos.

Los resultados de la caracterización textural y por TPO permiten establecer una distinta causa de desactivación del catalizador, para el soporte de alúmina el área específica disminuye más, lo que provoca una gran caída de la conversión y pérdida de actividad del mismo. El catalizador de paladio soportado sobre carbón activo, tiene una pérdida de actividad mucho más suave con el tiempo como se observó en la Figura 5.26. Este dato, puede indicar que la causa de desactivación del catalizador de paladio carbón activo, pudiera ser el envenenamiento por agua u otra sustancia, ya que la desactivación por formación de depósitos carbonosos de coque debería haber disminuido de manera brusca su superficie específica. Sin embargo, tras los estudios de TPO, se observó que la causa de desactivación para ambos catalizadores fue el ensuciamiento por coque.

Se puede concluir por tanto, que:

- Emplear carbón activo como soporte, en lugar de alúmina, disminuye la velocidad de desactivación del paladio, aunque no la disminuye apreciablemente.
- El paladio, soportado en alúmina o carbón activo, no es adecuado para catalizar la HDO del alcohol bencílico con metilciclohexano, dado que sufre fuerte desactivación.

5.3.5. Influencia de la masa de catalizador del catalizador de platino soportado sobre alúmina

Se ha decidido estudiar la influencia de la masa de catalizador empleada en la reacción de hidrogenación de alcohol bencílico en metilciclohexano. Los resultados indicados en el apartado 5.3.1 sobre la desactivación del catalizador de platino alúmina en la HDO de alcohol bencílico en metilciclohexano, indican que podía haberse utilizado una masa de catalizador demasiado alta en los experimentos, lo que provocaría conversiones demasiado altas que podrían enmascarar la desactivación del catalizador.

Así, se decidió realizar el estudio de la misma reacción pero empleando la mitad de la masa de catalizador empleada anteriormente, es decir, 0.125 g de catalizador, e introduciendo como inerte 0.125g en lugar de los 0.25 g introducidos en el caso anterior. Para facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador será el mismo, comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm . La temperatura de trabajo ha sido en ambos experimentos de 325°C, y la presión de 5 bar durante todo el desarrollo del mismo.

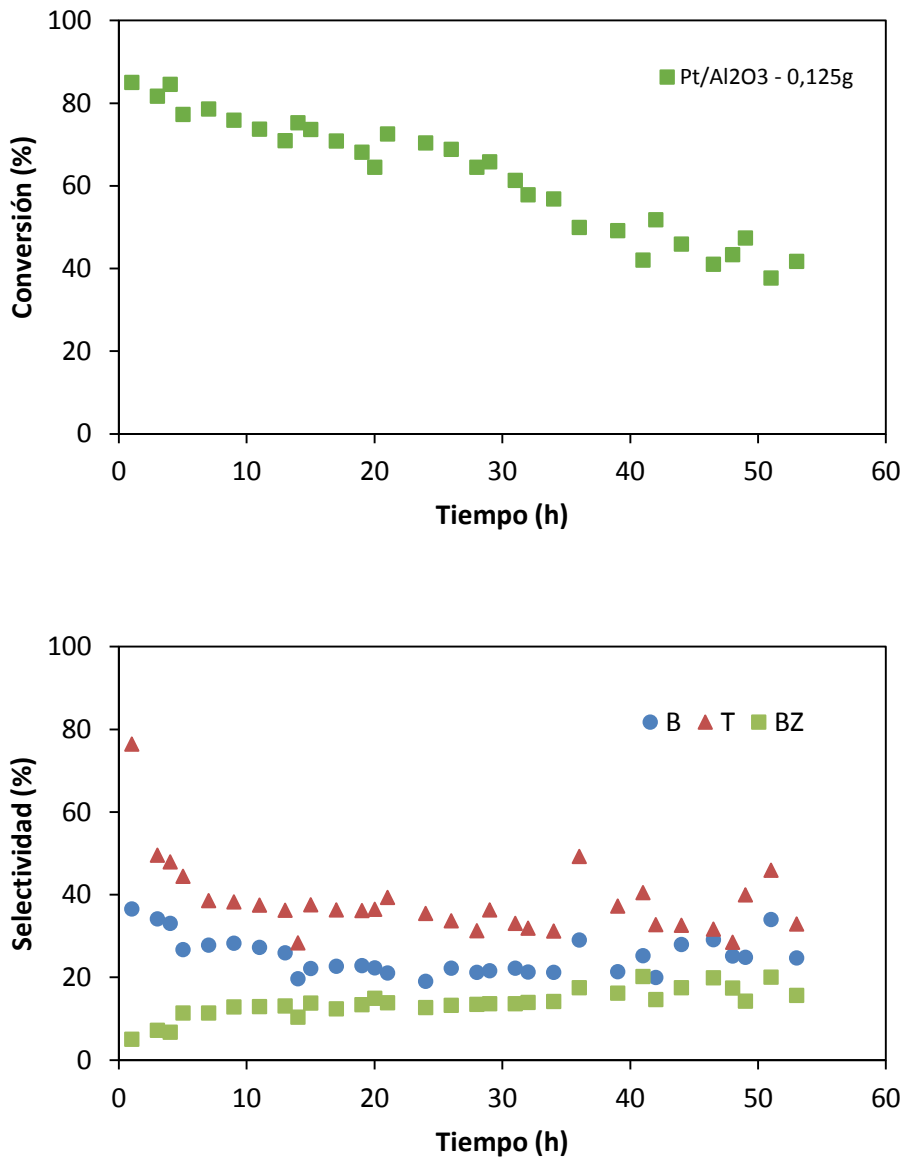


FIGURA 5.32 : Curvas de conversión de alcohol bencílico con Pt/Al₂O₃ a T=325°C, M_{cat}=0.125g y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (T = tolueno, BZ = benzaldehído, B = benceno)

Los experimentos se han realizado alimentando al reactor una disolución 1 mol/L de alcohol bencílico en metilciclohexano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, con el fin de evitar que el hidrógeno pueda ser el reactivo controlante. La duración de los ensayos de desactivación ha sido de 60 horas. Los productos obtenidos han sido los mismos que los indicados en los anteriores apartados, tolueno (T), benceno (B) y benzaldehído (BZ). Los resultados se muestran en la Figura 5.32.

Al disminuir la masa de catalizador, las conversiones obtenidas son inferiores, y se puede observar que hay desactivación para tiempos cortos, confirmándose que la alta carga de catalizador puede enmascarar la desactivación en este caso. La conversión desciende gradualmente con el tiempo, de modo menos marcado al principio que al final. La primera zona de estabilización (entre 4 y 22 horas, aproximadamente) va permitir realizar el estudio cinético de la reacción en un apartado posterior.

En cuanto a la selectividad hacia los productos de reacción, tanto para masa de catalizador 0.25 g (Figura 5.7), como para 0.125 g (Figura 5.32), el comportamiento es muy similar, observándose un mayor selectividad hacia la formación de tolueno, y benceno, y en menor medida de benzaldehído, aunque con el avance de la reacción, ésta se va haciendo más selectiva hacia el benzaldehído en ambos casos.

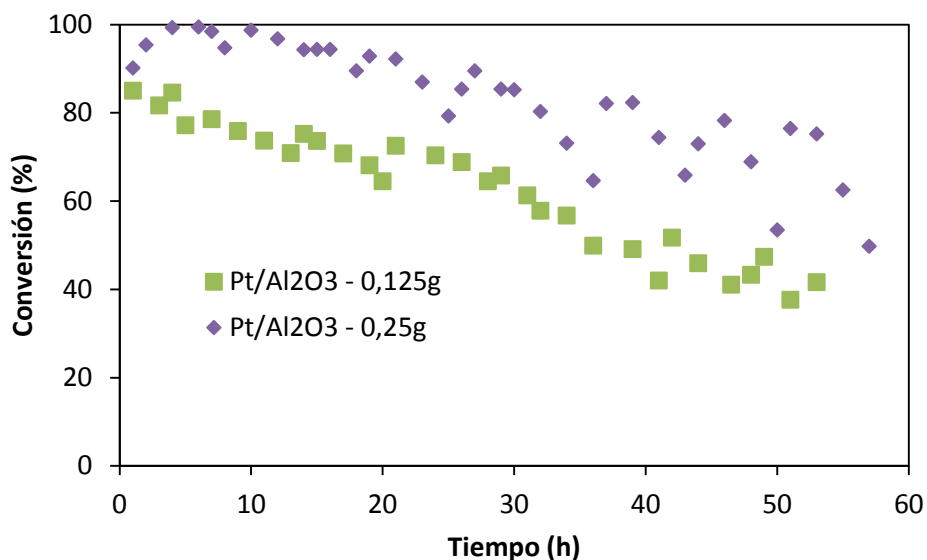


FIGURA 5.33: Comparación de las curvas de desactivación de platino alúmina con diferente masa de catalizador

La Figura 5.33 compara las curvas de desactivación del catalizador de platino alúmina con las dos masas estudiadas. La forma de ambas curvas es muy similar, en ambas, se pueden observar dos mesetas estables, donde la conversión permanece aproximadamente constante, la primera entre las 4 y las 22 horas y la segunda de las 37 horas al final del experimento.

5.3.6. Modelización cinética de la HDO de alcohol bencílico con catalizadores de platino soportados sobre alúmina

Una vez establecido el catalizador más adecuado y estudiada su estabilidad, el paso siguiente es el desarrollo de un modelo cinético, con el que se podría tanto dimensionar el reactor como afinar las condiciones de operación, y obtener información sobre el mecanismo de reacción.

A la vista de los experimentos de desactivación con catalizadores de paladio, rutenio, rodio y platino soportados sobre alúmina, y que un cambio en el soporte no mejoró la estabilidad del catalizador en el medio de reacción, se decidió realizar el estudio cinético únicamente con el catalizador de platino soportado sobre alúmina, ya que las curvas de desactivación de los catalizadores de paladio, rutenio y rodio mostraron una rápida pérdida de la actividad, traducida en una gran caída de la conversión del alcohol bencílico durante el transcurso de la reacción.

Se realizará por tanto, un estudio cinético con el catalizador de platino alúmina, utilizando como reactivo alcohol bencílico, y metilciclohexano como disolvente.

Para la obtención de datos cinéticos, existen dos aproximaciones distintas:

- ✓ **Aproximación no isotérmica:** En este caso se realizan experimentos variando la temperatura de reacción y el tiempo espacial, obteniéndose constantes cinéticas y energías de activación. Este tipo de aproximación es teóricamente más atractiva, ya que proporciona más información, sin embargo su ajuste estadístico es mucho más complejo.
- ✓ **Aproximación isotérmica:** Las concentraciones de los distintos reactivos se ajustan frente al tiempo espacial, operando a temperatura constante. Aunque en este tipo de aproximación se pierde información sobre la influencia de la temperatura, los ajustes son más fáciles y las posibilidades de que las constantes de ajuste obtenidas tengan sentido físico son mayores, permitiendo utilizar modelos cinéticos más complejos.

El reactor empleado, como ya se ha comentado, es un reactor continuo de lecho fijo, en el que el flujo de los reactivos se acerca a la hipótesis de flujo de pistón. El balance de materia aplicado a un elemento diferencial, con un peso de catalizador dM_{cat} , puede expresarse:

$$(\text{entrada}) = (\text{salida}) + (\text{desaparecido por reacción})$$

$$F_A|_{M_{cat}} = F_A|_{M_{cat}+dM_{cat}} + (-r_A)_M dM_{cat}$$

Teniendo en cuenta la relación entre F_A y X_A , la ecuación se transforma en:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A)_M dM_{cat} \Rightarrow \frac{M_{cat}}{F_{A0}} = \tau$$

De donde la velocidad de la reacción queda como:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = (-r_A)_M \rightarrow \tau = \frac{M_{cat}}{F_{A0}}$$

Siendo F_{A0} el flujo molar de alcohol bencílico en la alimentación, y τ el tiempo espacial. Esta expresión permite la determinación de la velocidad de reacción mediante la diferenciación de las curvas experimentales conversión frente a tiempo espacial. Si, como en este caso, la densidad se puede considerar constante,

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = (-r_A)_M \rightarrow \tau' = \frac{M_{cat}}{v_0}$$

En esta expresión, el tiempo espacial prima τ' , es función de la masa del catalizador y del flujo volumétrico total inicial, dato que se debe tener en cuenta a la hora de realizar los posteriores cálculos.

El mecanismo de reacción de la hidrodeshidrogenación catalítica del alcohol bencílico en metilciclohexano, podría ser el que se muestra en la Figura 5.34, propuesto por Vannice y Poondi, (1994). La reacción se supone reversible entre el benzaldehído y el alcohol bencílico, al igual que en el mecanismo propuesto por Vannice y Poondi, ya que al analizar los productos de reacción en la hidrodeshidrogenación de benzaldehído, que se estudia posteriormente, se han obtenido como productos alcohol bencílico, tolueno y benceno.

La formación de benceno se podría obtener por dos vías, la primera, a partir del benzaldehído por demetilación del grupo carbonilo junto con la formación de CO además de benceno. (Keane, 1997)(Vannice y Poondi 1997)(Li y cols., 2014). La segunda vía de formación sería la hidrogenación del tolueno formado por transmetilación para obtener benceno, aunque esta vía no ha sido propuesta en la bibliografía revisada, y se ha descartado, ya que tampoco parece congruente con los datos experimentales obtenidos en nuestro caso.

El tolueno, fue propuesto por Procházková y cols., en la reacción de hidrogenación del benzaldehído por dos vías de obtención distintas, por directa hidrogenólisis del enlace C=O así como por hidrogenación seguida de división hidrogenolítica. (Haffad y cols., 1997)(Procházková y cols., 2007) En nuestro caso, parece que bajo estas condiciones de operación, la formación de tolueno se produce por hidrogenación del alcohol, lo que concuerda también con el mecanismo propuesto por Vannice y cols. (Vannice y Poondi, 1997). Procházková empleó además un disolvente polar, etanol, que favoreció la formación de etil bencil éter y dietil acetal benzaldehído, no observados en nuestro caso debido al uso de un disolvente no polar, metilciclohexano. (Procházková y cols., 2007)

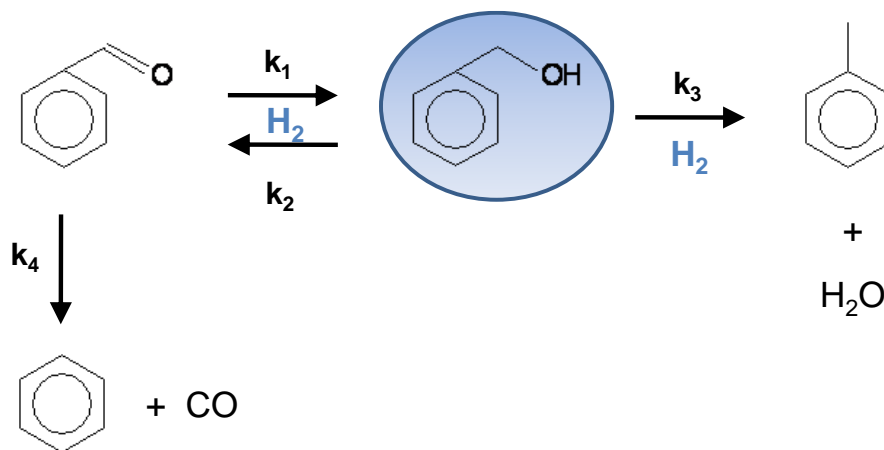


FIGURA 5.34: Mecanismo de reacción del alcohol bencílico en MCH (Vannice y Poondi, 1997)

Como se observa en el mecanismo de reacción propuesto por Vannice y Poondi, mecanismo al que se va ajustar nuestra reacción, hay pasos que requieren hidrógeno y otros no, como la formación de benceno por descomposición del benzaldehído.

Las ecuaciones cinéticas de la velocidad reacción, suponiendo cinética de primer orden en todos los casos para cada uno de los productos mayoritarios que intervienen en el mecanismo

arriba planteado, se muestran a continuación, siendo A benzaldehído, B alcohol bencílico, C tolueno y D benceno. Se trabaja en ausencia de fenómenos difusionales, tanto interiores como exteriores a las partículas del catalizador, por lo que los parámetros cinéticos calculados serán intrínsecos y no aparentes, es decir, debidos exclusivamente a la cinética química, como ha quedado demostrado en el apartado 5.2. del presente capítulo.

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = -k_1C_A - k_4C_A + k_2C_B$$

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = k_1C_A - k_3C_B - k_2C_B$$

$$\frac{dC_C}{d\tau'} = k_3C_B$$

$$\frac{dC_D}{d\tau'} = k_4C_A$$

Los estudios cinéticos realizados se han realizado en forma isotérmica a 325 °C y a una presión constante de 5 bar durante todos los experimentos. Se ha empleado una muestra nueva de catalizador fresco de platino alúmina para comenzar el experimento cinético. En este caso se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L del reactivo objeto de estudio en metilciclohexano. La masa de catalizador empleada ha sido de 0.125g, que en experimentos previos se encontró que era adecuada.

En estos estudios se establecen flujos de hidrógeno y de disolución que denominamos de referencia, concretamente el que se empleó en los estudios de desactivación del catalizador: caudal de referencia para el líquido 0.5 mL/min y flujo de hidrógeno 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica.

Se deja transcurrir la reacción a los caudales de referencia el tiempo necesario para llevar a la meseta donde se había comprobado que el catalizador se mantenía estable con el tiempo en los estudios de desactivación. En este caso concreto, se ha dejado 8 horas. Una vez se alcanza esta meseta, se varían los flujos de hidrógeno y de la disolución de entrada del líquido, de manera que la proporción reactivo-hidrógeno permanezca constante. Los flujos se varían de forma aleatoria, con el fin de evitar posibles fenómenos de histéresis. El caudal de referencia se

repitió periódicamente para corroborar que la actividad del catalizador permanecía estable con el tiempo.

En la Tabla 5.10, se recogen los flujos empleados tanto de la disolución líquida como de hidrógeno en el estudio cinético.

TABLA 5.10: Condiciones de operación en el estudio cinético del alcohol bencílico en MCH

τ' (g _{cat} min/l _{totales entrada})	Flujo de alcohol bencílico en MCH (ml/min)	Flujo de H ₂ (l/min)
0.11	3	2.07
0.14	2.5	1.68
0.17	2	1.34
0.23	1.5	1.01
0.34	1	0.67
0.45	0.75	0.50
0.68	0.5	0.34
1.35	0.25	0.17

Así, para cada par de condiciones, según se recogen en la Tabla 5.10, se toman muestras cada media, o una hora, repitiendo siempre cada dos variaciones de los flujos un experimento a los caudales de referencia, para comprobar que la actividad del catalizador permanece constante con el tiempo durante el estudio cinético. En la Figura 5.35, se muestran los datos experimentales de las concentraciones de los distintos productos que intervienen en la reacción frente al tiempo espacial.

Los datos resultantes de los experimentos cinéticos realizados se deben ajustarse a las ecuaciones diferenciales ordinarias descritas y que se ajustan al modelo de reacción propuesto, y a través de las mismas se determinaran las constantes cinéticas de la reacción. Por ello, en el ajuste de los datos cinéticos obtenidos juega un papel importante tanto el algoritmo de ajuste seguido, como el método usado por el programa para la integración numérica de las ecuaciones diferenciales. Además de la complejidad de las ecuaciones cinéticas con las que se trabaja, también se suma el hecho de que en los experimentos las concentraciones iniciales varían con el tiempo espacial, se precisa por tanto de un método de integración numérica que transforme el sistema de ecuaciones diferenciales en un sistema de ecuaciones algebraicas, al que se le podrá aplicar los algoritmos de ajuste descritos a continuación.

Desde hace años debido al avance de las técnicas computacionales, métodos tradicionales de integración numérica, como los de Runge-Kutta y Euler, han ido sustituyéndose por otros más sofisticados y precisos, como el *EPISODE*. El *EPISODE*, es un paquete implementado en el programa comercial *Scientist*, que permite realizar la integración numérica de las ecuaciones diferenciales, solucionando el problema que supone trabajar con variables dependientes (concentraciones) cuyas derivadas respecto de las variables independientes (tiempo espacial) son muy diferentes entre sí (fenómeno conocido como rigidez).

La bondad y convergencia de los ajustes dependen mucho de los valores que se dan a los parámetros iniciales. El método de mínimos cuadrados se ha empleado para minimizar el error de cálculo en las concentraciones al estimar estos parámetros. El programa utiliza el algoritmo de minimización de Powell, que se considera como el más adecuado en sistemas no lineales, como es el caso. El cálculo de los parámetros a partir de los resultados experimentales se lleva a cabo mediante el programa *SCIENTIST 2.0*. como se explica en el apéndice 9.1.

La bondad del ajuste realizado se muestra en la Figura 5.35, donde se representan las variables obtenidas de manera experimental, y las variables calculadas mediante el método de mínimos cuadrados proporcionadas por el modelo.

En este caso, en la Figura 5.35 se observa para el benceno (D) que el ajuste es bueno para valores bajos del tiempo espacial, sin embargo a medida que este aumenta la discrepancia es mayor entre los datos obtenidos experimentalmente y los proporcionados por el modelo planteado, aunque la tendencia de ambos es similar.

En cuanto a los resultados del ajuste para el benzaldehído (A), los resultados obtenidos no se ajustaron de manera óptima debido probablemente a las bajas selectividades obtenidas para este compuesto, por ello no ha sido incluido en la gráfica. El tolueno (T), se observa que las concentraciones predichas por el modelo planteado son superiores a los datos obtenidos de manera experimental. Sin embargo, la forma de las curvas presenta el mismo comportamiento, mostrando la misma tendencia entre los datos experimentales y los calculados por el programa.

El alcohol bencílico (B), es el compuesto para el que se consigue un mejor ajuste entre los datos propuestos por el modelo, y los determinados en el laboratorio.

El modelo propuesto, ha permitido obtener unos valores orientativos de las constantes cinéticas del mecanismo de reacción planteado, y se recogen en la Tabla 5.11.

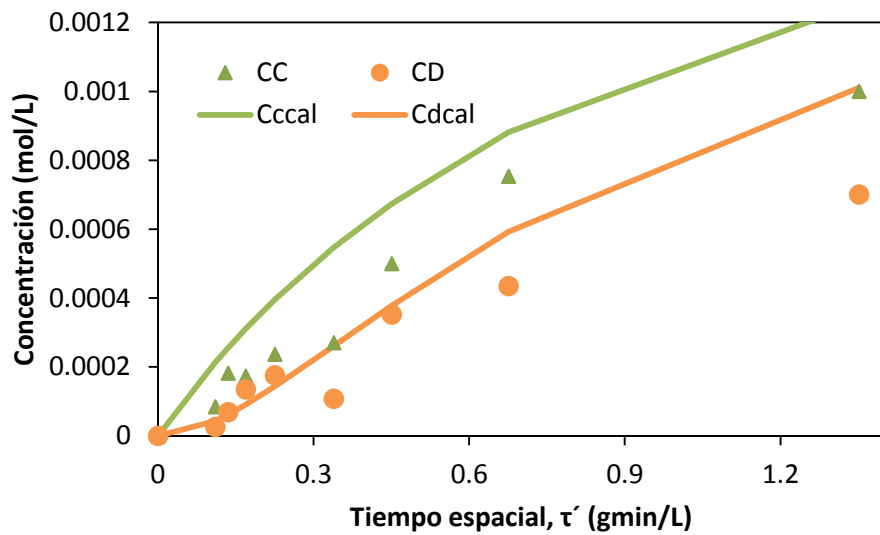
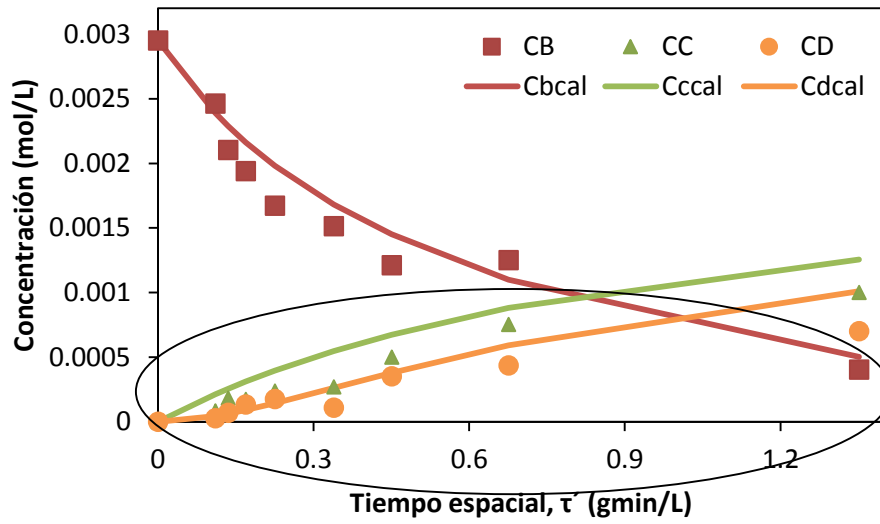


FIGURA 5.35: Comparación gráfica de los resultados reales y los obtenidos por el modelo propuesto para el alcohol bencílico en MCH (B=alcohol bencílico, C=tolueno, D=benceno)

TABLA 5.11: Valores de las constantes cinéticas para la HDO del alcohol bencílico en MCH, $R^2=0.9688$

Constantes cinéticas	Valor calculado (L/gmin)
K1	2.60
K2	1.36
K3	0.73
K4	2.30

En la Figura 5.36, se representan las concentraciones del alcohol bencílico obtenidas experimentalmente frente a las concentraciones ajustadas por el modelo mediante el programa Scientist 2.0.

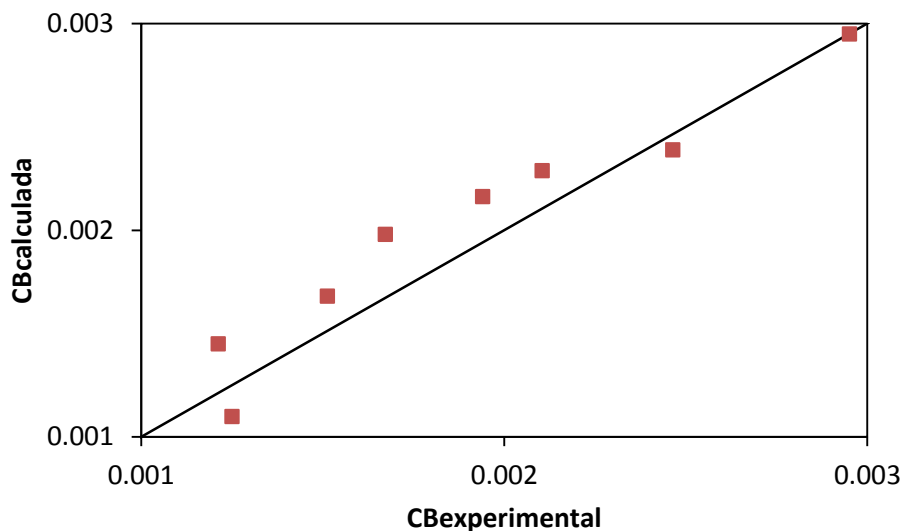


FIGURA 5.36: *Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del alcohol bencílico en MCH*

5.4. HDO DE ACETOFENONA CON CATALIZADORES DE METALES PRECIOSOS SOPORTADOS

Una vez estudiado como compuesto modelo presente en el aceite de pirólisis de biomasa el alcohol bencílico en las reacciones de HDO con distintos catalizadores de metal precioso soportado, se propone el estudio de un segundo compuesto modelo. En este caso se ha seleccionado una cetona, la acetofenona, y se ha utilizado los mismos catalizadores de metal precioso soportado sobre alúmina que en el capítulo anterior.

5.4.1. Estudios de estabilidad de acetofenona con metales preciosos soportados

A continuación se estudia la estabilidad de los catalizadores de paladio, rutenio, rodio y platino, todos soportados sobre alúmina. Estos estudios de estabilidad permitirán establecer la idoneidad o no del catalizador comercial empleado en el medio de reacción, en función de la evolución de la estabilidad de la actividad con el tiempo.

Los experimentos se llevaron a cabo al igual que en el caso de la HDO del alcohol bencílico en un reactor continuo a una presión constante de 5 bar y una temperatura de 325°C durante todos los experimentos. Se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de acetofenona en n-heptano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, con el fin de evitar que la concentración de hidrógeno disminuya apreciablemente durante la reacción. Además, altas relaciones H_2 /compuesto orgánico son favorables para minimizar la desactivación por formación de coque.

La masa de catalizador empleada en los ensayos ha sido de 0.25 g, introduciendo además en el reactor como inerte 0.25 g de vidrio. Para facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm . La duración de los ensayos de desactivación ha sido de 60 horas aproximadamente.

En la hidrogenación del acetofenona (A) se observaron distintos productos de reacción en función del tipo de catalizador empleado, los principales fueron etilbenceno (EB) y estireno (E), aunque también se encontraron tolueno (T) y benceno (B) aunque en menor medida. El producto principal en todos los casos ha sido el etilbenceno (EB), producto deseado como biocombustible, ya que consume poco hidrógeno durante la HDO y además presenta un alto índice de octano (124) (Jiang, Büchel et al. 2012).

- Catalizador de Pd/Al₂O₃

El primer catalizador estudiado ha sido el de paladio soportado sobre alúmina, cuya curva de desactivación, representada en la Figura 5.37, refleja una pérdida de la actividad prácticamente total en muy pocas horas de reacción. Así, ya en las primeras 10 horas de reacción se alcanzan valores de conversión muy próximos al 0%. Al comienzo del experimento las conversiones obtenidas también son muy bajas, siendo la más alta de algo menos del 35%. Aunque en la gráfica parece que la conversión es bastante estable con el tiempo, en valores alrededor al 10%, este comportamiento no es adecuado para realizar un estudio cinético.

La reacción de HDO tuvo una duración de 60 horas, para que el envejecimiento fuera el mismo en todos los ensayos. Sin embargo, debido a la fuerte desactivación sufrida por este catalizador, únicamente se representan las primeras 20 horas de experimento.

En la Figura 5.37, en la que se representa la selectividad hacia los productos de reacción frente al tiempo de reacción, únicamente se observan como productos el etilbenceno y el

estireno. Se observa que la reacción es más selectiva hacia la formación de etilbenceno, siendo el estireno el producto intermedio de la reacción de HDO de la acetofenona.

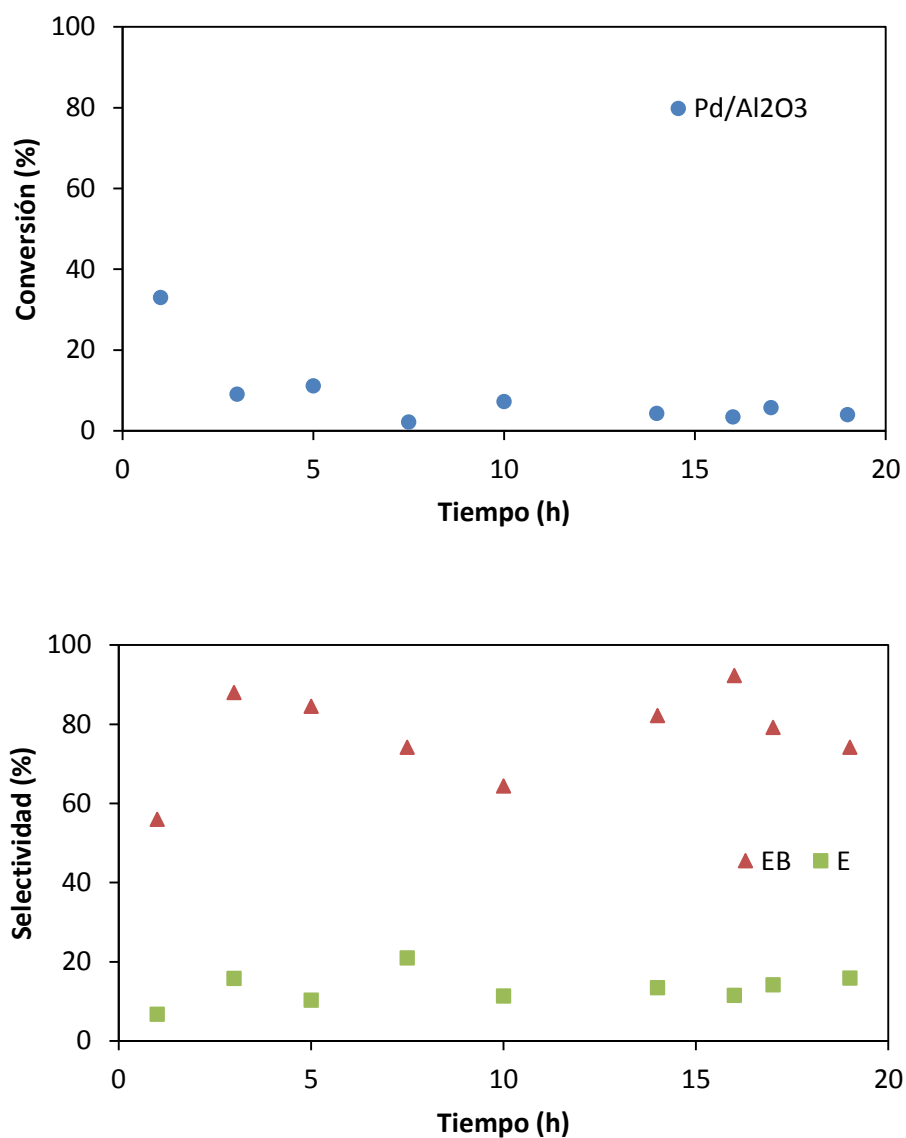


FIGURA 5.37: Curvas de conversión de acetofenona con Pd/Al₂O₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, E = estireno)

- Catalizador de Ru/Al₂O₃

El catalizador de rutenio presenta una desactivación clara en muy pocas horas de reacción, al igual que sucedió con el catalizador de paladio. En la Figura 5.38 se ve que la conversión descende rápidamente en las primeras 10 horas de reacción, permaneciendo estable hasta el

final de la reacción en valores inferiores al 10%. Este comportamiento no permite realizar estudios cinéticos, ya que la conversión prácticamente nula.

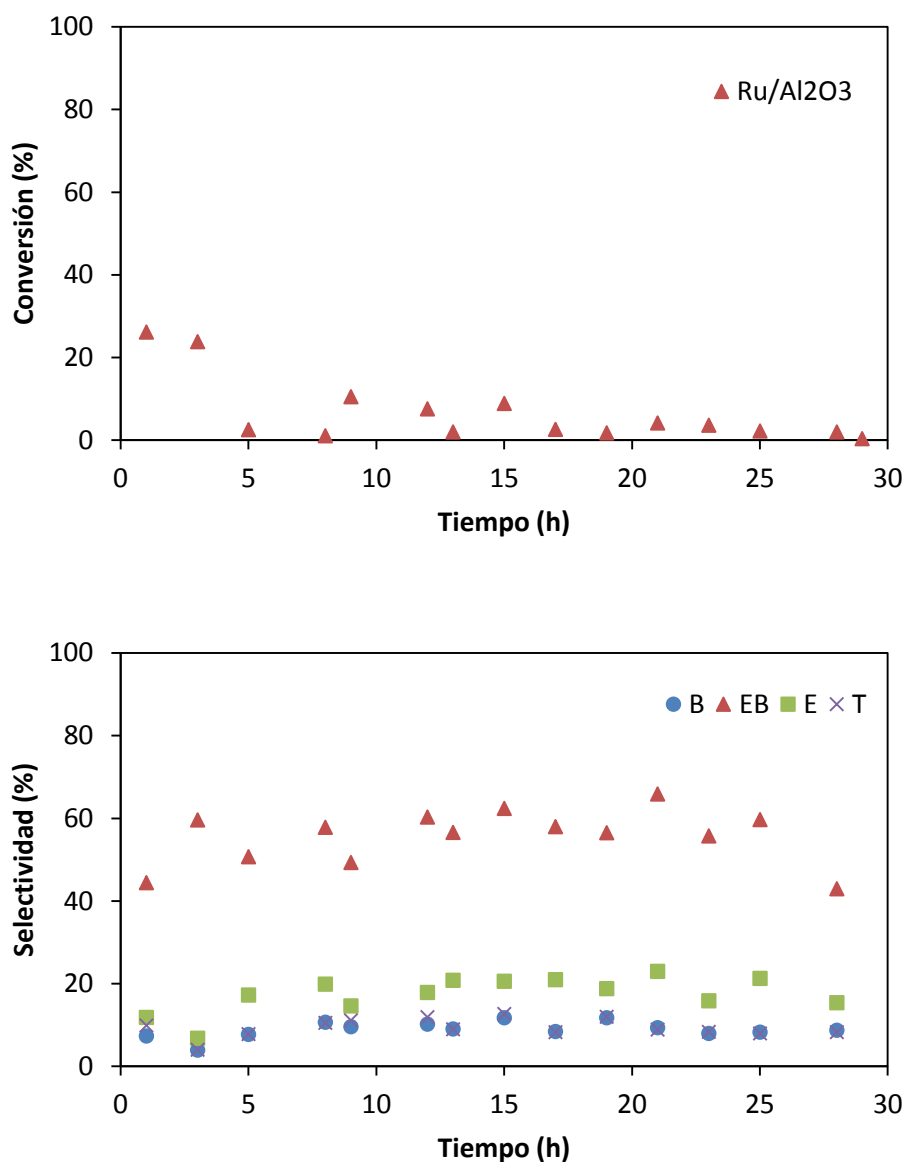


FIGURA 5.38: Curvas de conversión de acetofenona con Ru/Al₂O₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, E = estireno, T = tolueno)

En cuanto a los productos de reacción con el rutenio, además de etilbenceno y estireno, se observaron benceno y tolueno. Del mismo modo, que en el caso del paladio, aunque la duración del experimento fue de 60 horas para que en todos los casos el envejecimiento del catalizador fuese el mismo, únicamente se representan las primeras 30 horas de experimento. El producto principal de la reacción es etilbenceno, y el benceno y tolueno son productos minoritarios. La

selectividad hacia el etilbenceno alcanza valores cercanos al 60%, mientras que el estireno no supera el 20%.

- Catalizador de Rh/Al₂O₃

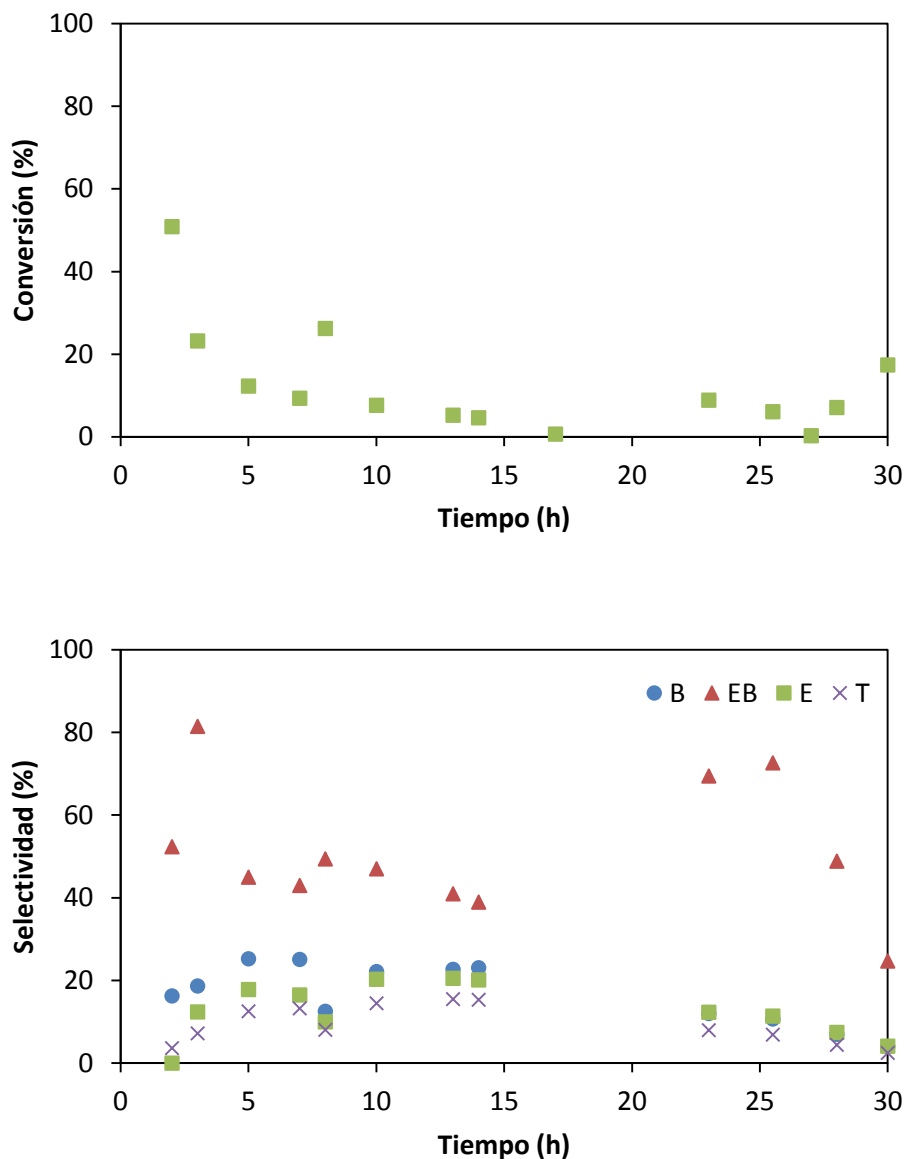


FIGURA 5.39: Curvas de conversión de acetofenona con Rh/Al₂O₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, E = estireno, T = tolueno)

La curva de desactivación del catalizador de rodio representada en la Figura 5.39 presenta, al igual que los anteriores catalizadores, desactivación pronunciada en pocas horas de reacción. En este caso se observa es una conversión inicial más elevada, 50%, y que la desactivación es un

poco más suave, aunque para 20 horas de reacción la actividad del catalizador es prácticamente nula. La duración total del ensayo también fue de 60 horas.

En la Figura 5.39 las selectividades de los productos formados con el rodio han sido etilbenceno, producto mayoritario, para el que se ve un ligero descenso en su selectividad durante las primeras 15 horas de reacción del 50 al 40 %, y como productos minoritarios benceno, estireno y tolueno. Se puede ver que al disminuir la formación de etilbenceno aumenta la de estireno, producto intermedio de formación entre la acetofenona y el mismo.

▪ Catalizador de Pt/Al₂O₃

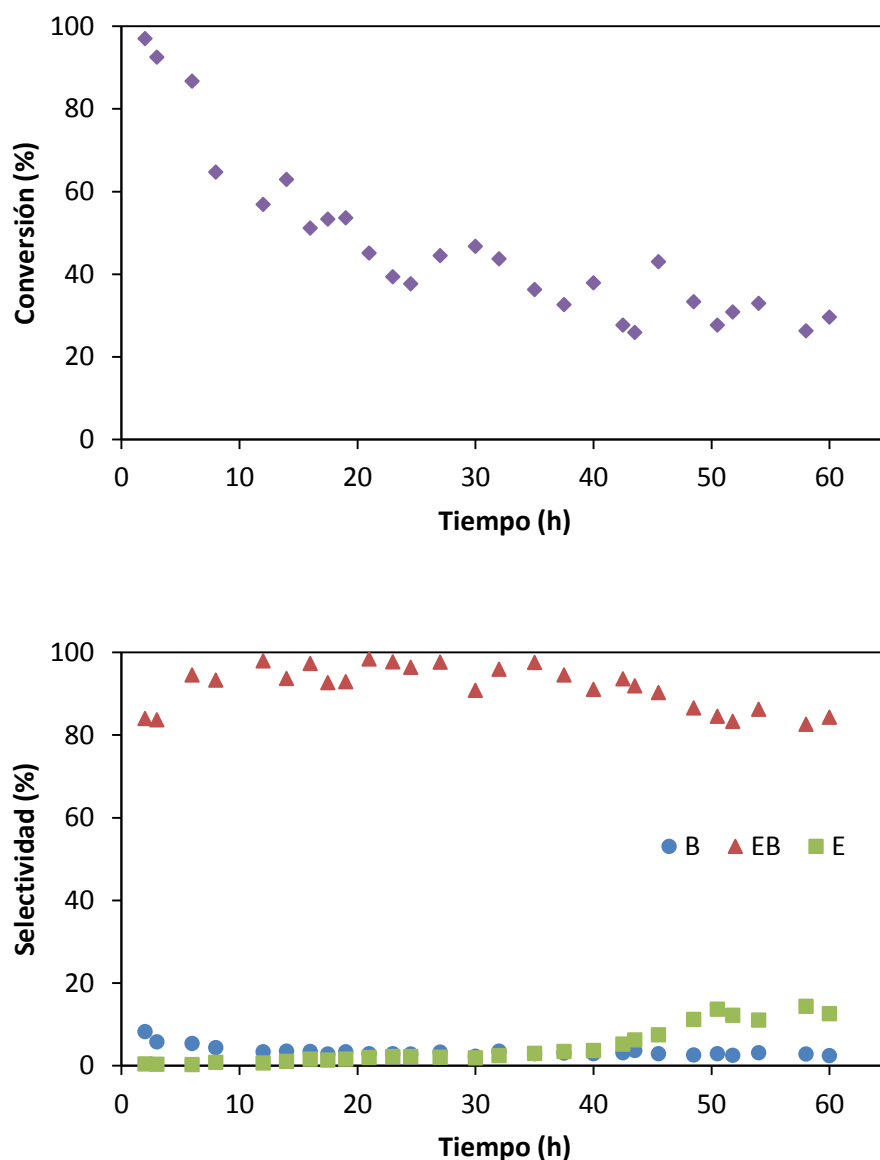


FIGURA 5.40: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a T=325°C y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, E = estireno)

Por último se ha probado el catalizador de platino soportado sobre alúmina. En la Figura 5.40 se observa que presenta más actividad que los anteriores catalizadores. Durante las primeras 20 horas de reacción la conversión desciende linealmente hasta situarse en valores alrededor del 40%, permaneciendo estable hasta el final del experimento a las 60 horas.

En cuanto a la representación de la selectividad hacia los productos formados, se aprecia un claro predominio hacia la formación de etilbenceno, con selectividades del 90% a lo largo de toda la reacción. La selectividad tan alta hacia el etilbenceno es muy favorable, ya que la acetofenona se transforma en un producto libre de oxígeno. Se apreció también la formación de estireno y benceno pero con selectividades menores del 10% para la suma de ambos. Se observa también que a partir de las 40 horas hay un leve descenso en la formación de etilbenceno, aumentando de la misma forma la selectividad hacia el estireno.

En la Figura 5.41, se representan las curvas de desactivación para los catalizadores de paladio, rutenio, rodio y platino sobre alúmina. Se observa que el catalizador que mejor se comporta y mantiene una cierta estabilidad con el tiempo es el de platino, del mismo modo que para la HDO del alcohol bencílico (apartado 5.3.1). Los otros catalizadores dan conversiones menores del 10% a partir de aproximadamente 10 h de reacción. El que peor se comporta es el de rutenio, ya que es para el que da conversiones más bajas.

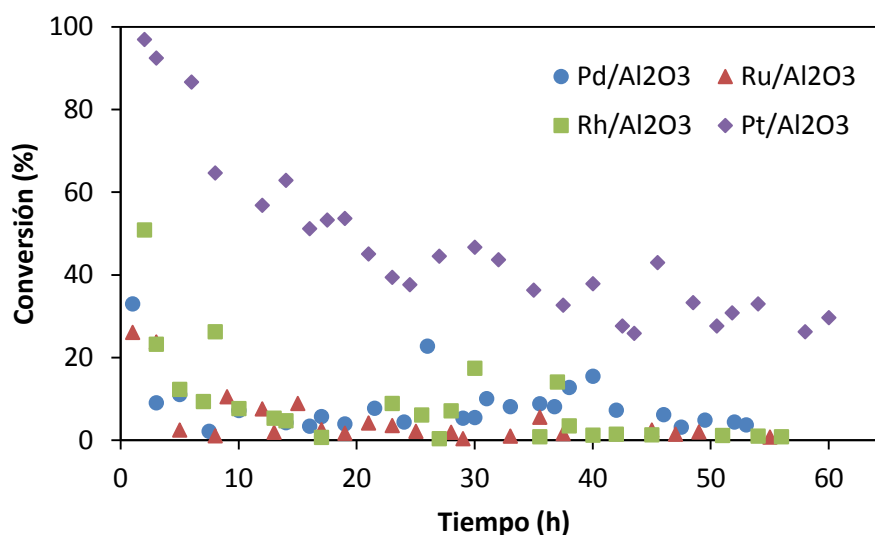


FIGURA 5.41: Comparación de las curvas de desactivación de los cuatro catalizadores empleados con acetofenona a $T=325^{\circ}\text{C}$ y 5 bar

Se ha representado gráficamente el rendimiento de cada producto de reacción al inicio de la reacción Figura 5.42, y al final de la misma Figura 5.43, es decir para el catalizador fresco y para el usado. Los cuatro catalizadores frescos son selectivos hacia la formación de etilbenceno, producto deseado de reacción, libre de oxígeno y apto para su empleo como biocombustibles, pero su comportamiento difiere:

- El rutenio es el menos selectivo de los cuatro, con un rendimiento del 12% a tiempo inicial.
- El platino es el que mejores rendimientos y selectividades logra, siendo éstas muy altas, cercanas al 95%.

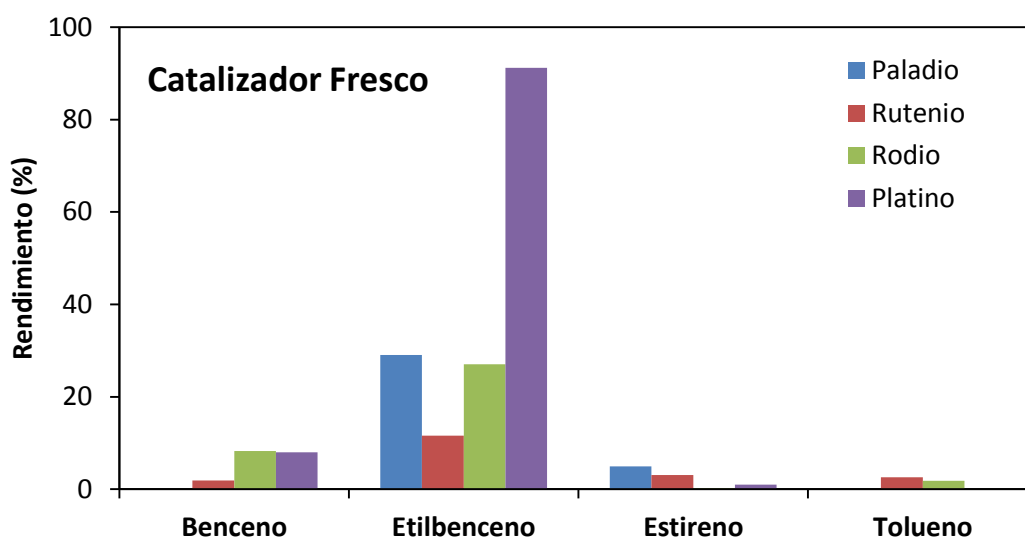


FIGURA 5.42: Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos frescos con acetofenona

Es importante destacar que con el catalizador de platino no se observa formación de tolueno. El catalizador favorece la hidrogenación vía estireno, es decir del grupo carbonilo, seguida de una hidrogenación del doble enlace para la producción del etilbenceno. Con el rutenio y el rodio, catalizadores que peor comportamiento presentan, ya al inicio de la reacción, se observa un rendimiento bajo hacia la formación de tolueno, y una selectividad más baja de etilbenceno. La formación de ciertos fragmentos como CO, benceno o tolueno en la HDO de acetofenona también fue observada por otros autores (Chen y cols., 2003). Por tanto, la formación de tolueno podría dar lugar a una desactivación del catalizador más fuerte, que en el caso del platino donde no se observa este producto de reacción. El benceno, se podría así estar formando a partir del etilbenceno, éste se hidrogenaría por transmetilación y así se obtendría el benceno.

Con todos los catalizadores la hidrogenación del grupo carbonilo de la acetofenona es una reacción muy rápida, por ello, no se observa el alcohol formado por hidrogenación del enlace C=O, (1-feniletanol). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Laurent y Delmon, en el estudio de otra cetona aromática, 4-metilacetofenona a 400°C con catalizadores de CoMo y NiMo soportados sobre alúmina, ellos justificaron la obtención de metiletilbenceno como único producto de reacción debido a la rápida hidrogenación del alcohol, seguida de la deshidratación sobre el soporte de alúmina (Laurent y Delmon, 1994). En nuestra reacción, el uso de una menor temperatura de reacción, podría justificar así por otro lado la formación del estireno, como producto intermedio de reacción.

En cuanto al comportamiento de los catalizadores usados (Figura 5.43), se observa que:

- El catalizador usado de platino es el más selectivo hacia la formación de etilbenceno, y el más activo para la hidrogenación de acetofenona.
- Los catalizadores de rodio y rutenio presentan rendimientos prácticamente nulos hacia los productos de reacción debido a la desactivación.
- El paladio es más selectivo al final de la reacción hacia la formación de etilbenceno que el rutenio o el rodio, pero sus valores de rendimiento cercanos al 5% difieren mucho a los obtenidos para el platino, próximos al 30%.

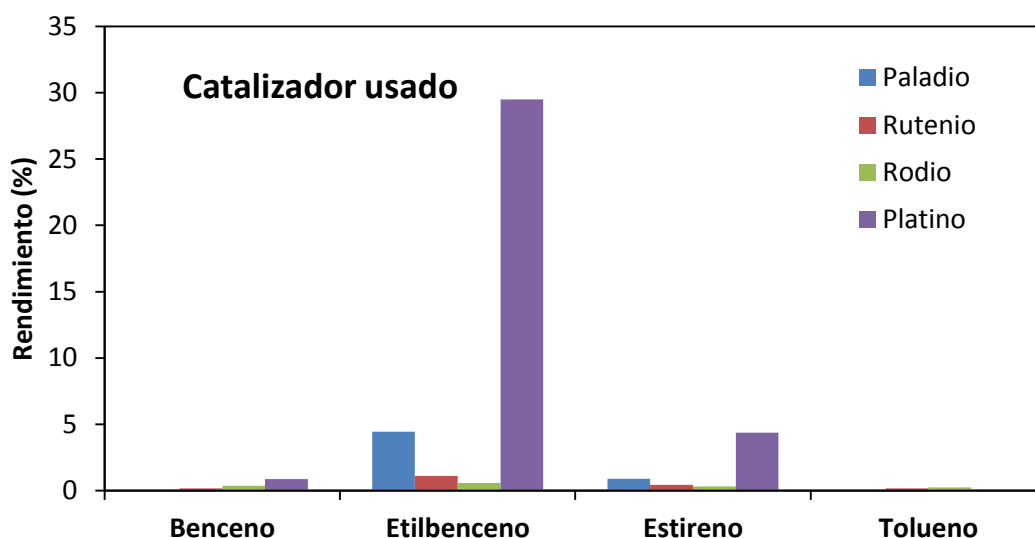


FIGURA 5.43: Rendimiento de los catalizadores de metales preciosos usados con acetofenona

5.4.2. Caracterización de los catalizadores empleados

Con el fin de estudiar las posibles causas que dan lugar al diferente comportamiento observado para los distintos catalizadores empleados en la reacción de HDO de acetofenona en n-heptano, se han caracterizado muestras de estos catalizadores frescos y usados mediante diversas técnicas: porosimetría de nitrógeno (BET) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), y oxidación a temperatura programada (TPO, solo los catalizadores usados).

- Determinación del área BET y del volumen de poros

Las isothermas correspondientes a los catalizadores frescos y usados de paladio, rutenio, rodio y platino se pueden ver en la Figura 5.44, Figura 5.45, Figura 5.46 y Figura 5.47.

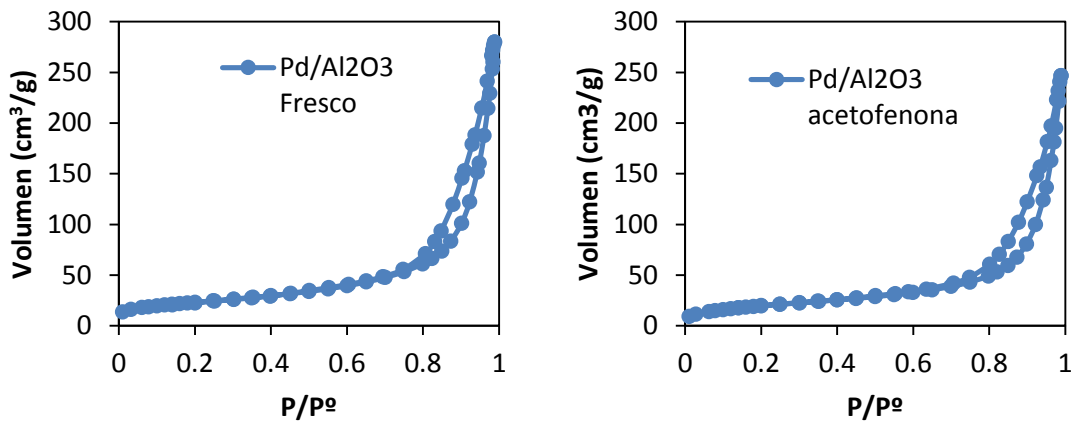


FIGURA 5.44: Isothermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pd/Al₂O₃ con acetofenona

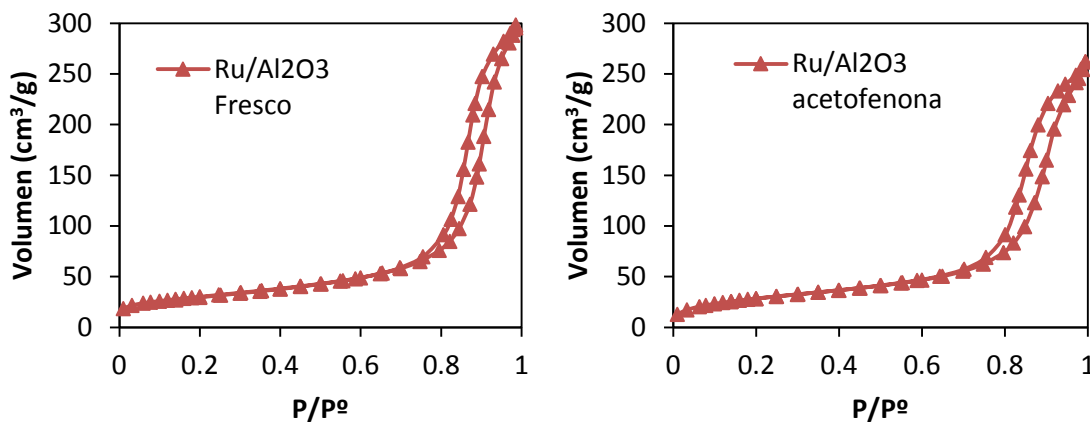


FIGURA 5.45: Isothermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Ru/Al₂O₃ con acetofenona

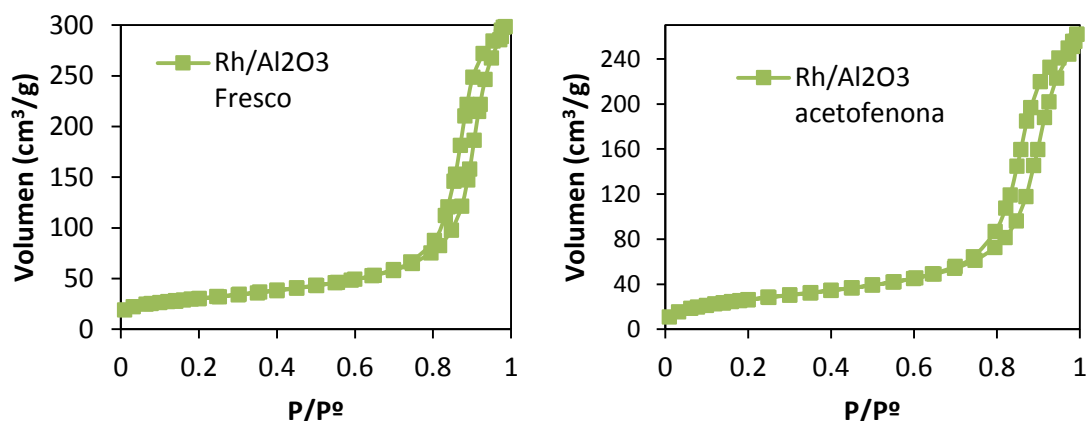


FIGURA 5.46: *Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Rh/Al₂O₃ con acetofenona*

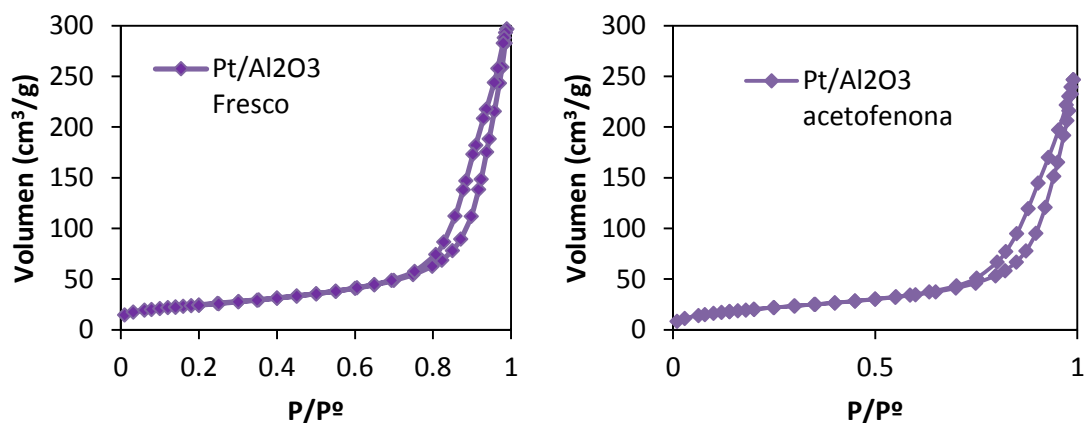


FIGURA 5.47: *Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al₂O₃ con acetofenona*

Como ya se comentó en el apartado 5.3.2., las isotermas de los cuatro catalizadores son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, es decir, corresponden a sólidos mesoporosos. Además la forma de las isotermas es similar para rutenio y rodio, por un lado, y para platino y paladio por otro.

La Tabla 5.12 permite comparar las características texturales de los catalizadores frescos y usados. Además se incluyen gráficas en las que se comparan los valores de los parámetros superficiales calculados por fisorción de nitrógeno para los catalizadores frescos y desactivados.

TABLA 5.12: Parámetros texturales de los catalizadores de metal precioso soportados usados y frescos sobre alúmina en la HDO de acetofenona

PARÁMETROS	Pd/Al ₂ O ₃		Ru/Al ₂ O ₃		Rh/Al ₂ O ₃		Pt/Al ₂ O ₃	
	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado
Área BET (m ² /g)	82	72	106	104	107	98	87	75
Volumen mesoporos (BJH, cm ³ /g)	0.43	0.39	0.47	0.41	0.47	0.41	0.46	0.38
Diámetro medio poro (Å)	172	168	145	127	146	130	174	160

El área BET, como se aprecia en la Figura 5.48 tiende a disminuir de manera similar en todos los catalizadores, salvo para el rutenio, donde se observa una menor disminución de la misma. Por ello no parece clara la relación entre la desactivación del catalizador y la disminución de la superficie específica del catalizador. Además el catalizador que sufre una desactivación más fuerte, el rutenio, presenta una menor pérdida de área superficial, pasando de 106 m²/g a 104 m²/g.

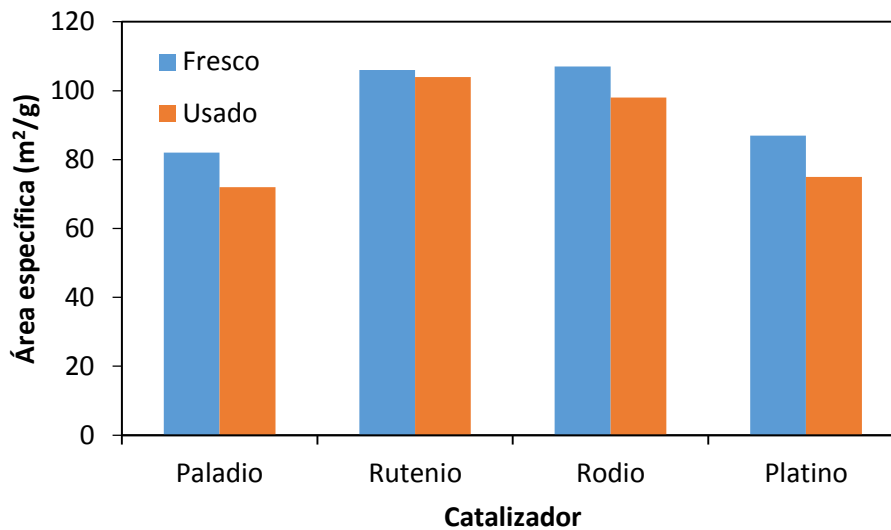


FIGURA 5.48: Área superficial (método BET) de los catalizadores frescos y usados de Pd/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ con acetofenona en n-heptano

El volumen de mesoporos (Figura 5.49), disminuye en proporción similar para todos los catalizadores. Se aprecia un mayor descenso del volumen de poro para el platino, que es el catalizador más activo en la HDO de acetofenona con n-heptano.

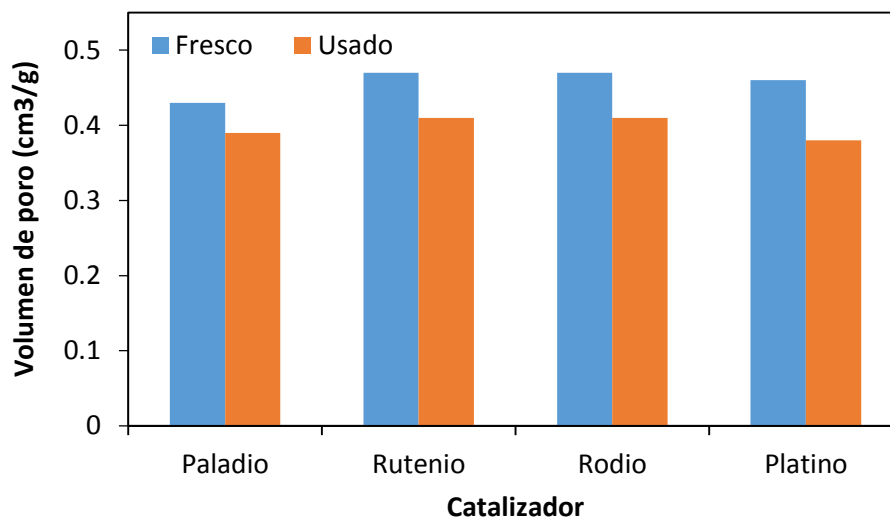


FIGURA 5.49: Volumen de mesoporos (método BJH) de los catalizadores frescos y usados de Pd/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ con acetofenona en n-heptano

Se puede decir concluir que la evolución de los parámetros texturales no está relacionada con la desactivación del catalizador.

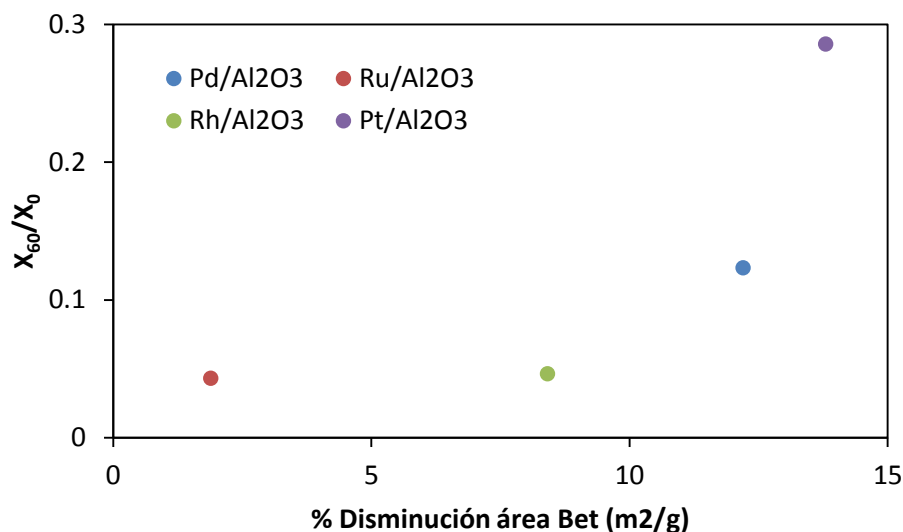


FIGURA 5.50: Gráfica de relación de x_{60}/x_0 frente a la disminución de área BET del Pd, Pt, Rh y Ru

En la Figura 5.50 se muestra la relación entre la conversión final y la conversión al inicio de la reacción, frente al tanto por ciento de disminución del área BET obtenida al final de la reacción de cada uno de los catalizadores. Se puede observar que el orden de peor a mejor comportamiento de los catalizadores probados con acetofenona es Ru<Rh<Pd<Pt, mientras que la disminución de la superficie específica se produce en el orden inverso, es decir, el catalizador que más se desactiva, rutenio, es el que presenta una menor pérdida de superficie específica, y el catalizador que se desactiva menos, platino, es el que tiene una mayor disminución en su área BET tras 60 horas de operación.

Por tanto, se podrían hacer las siguientes consideraciones:

- La fuerte desactivación de los catalizadores de rodio y rutenio, no provocó una gran disminución del área BET, como cabría esperar.
- El catalizador de platino reduce su superficie específica más que los otros catalizadores, y es el catalizador más estable y activo.

▪ Caracterización de los catalizadores mediante técnicas de oxidación a temperatura programada: TPO

Los catalizadores usados se han estudiado por TPO, monitorizando los perfiles de concentración de CO₂ y O₂, para tratar de esclarecer las posibles causas de su desactivación durante la reacción de HDO de acetofenona. Para llevar a cabo el análisis se estableció una rampa de temperaturas de 5°C/min desde 50°C hasta 900°C para todos los catalizadores estudiados.

En la Figura 5.51 se representan los perfiles TPO obtenidos para los catalizadores de paladio, rutenio, rodio y platino. Como puede observarse, todos los catalizadores presentan dos picos diferentes de emisión de CO₂ a distintas temperaturas. El primer pico de emisión de dióxido de carbono para el platino y el paladio se produce aproximadamente a una temperatura de 240°C, mientras que para el rodio y el rutenio se forma entre 350-360°C. Se aprecia también que el primer pico de emisión para los catalizadores de rodio y rutenio es mucho mayor que para el platino y paladio.

En cuanto al segundo pico de emisión, para el catalizador de rutenio, que es el que más desactivación, se presenta a 543°C aproximadamente, siendo éste el mayor pico formado. Para

el paladio se forma también a unos 540°C y es el segundo más alto. Para el platino y el rodio el pico corresponde a unos 520°C y prácticamente coincide para los dos catalizadores.

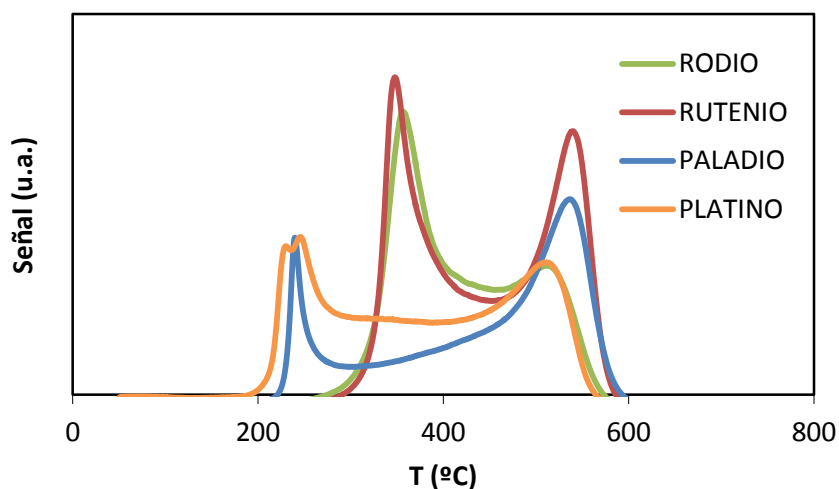


FIGURA 5.51: Comparación de la señal de CO_2 para los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las reacciones con acetofenona

En cuanto a estos resultados obtenidos, se puede decir que:

- Con todos los catalizadores estudiados se observan dos picos de emisión de CO_2 , aunque la temperatura de formación de los mismos difiere de unos catalizadores a otros.
- En el catalizador de platino, el más estable, la formación de los picos se produce a la menor temperatura, comparando con los otros catalizadores. Además es para el que menor señal se observa. Por tanto, la formación de depósitos carbonosos es menor en este catalizador, y parecen diferir en su naturaleza.
- Los catalizadores de rutenio y rodio presentan los picos más altos, lo que concuerda con la fuerte desactivación producida para ambos catalizadores. La formación de depósitos carbonosos en estos catalizadores es mucho mayor.

Es conveniente, al igual que se hizo con el área BET, representar la relación entre la conversión final y la inicial de cada catalizador en la reacción HDO de acetofenona frente al valor del área del pico de CO_2 obtenido. El área del pico de cada catalizador se ha integrado mediante el programa OriginPro 8. Así, en la Figura 5.52 se observa que el catalizador con mayor área de

pico, y por tanto con mayor formación de depósitos carbonosos, es el rutenio, seguido del rodio. Estos catalizadores son los que representan se desactivan en un menor tiempo. Sin embargo, el platino, que es que muestra una mayor relación conversión final/inicial, no presenta el menor área de pico, el que presenta menor área es el paladio. Por tanto, salvo error experimental, no hay una relación directa entre desactivación y contenido de depósitos carbonosos para todas las muestras.

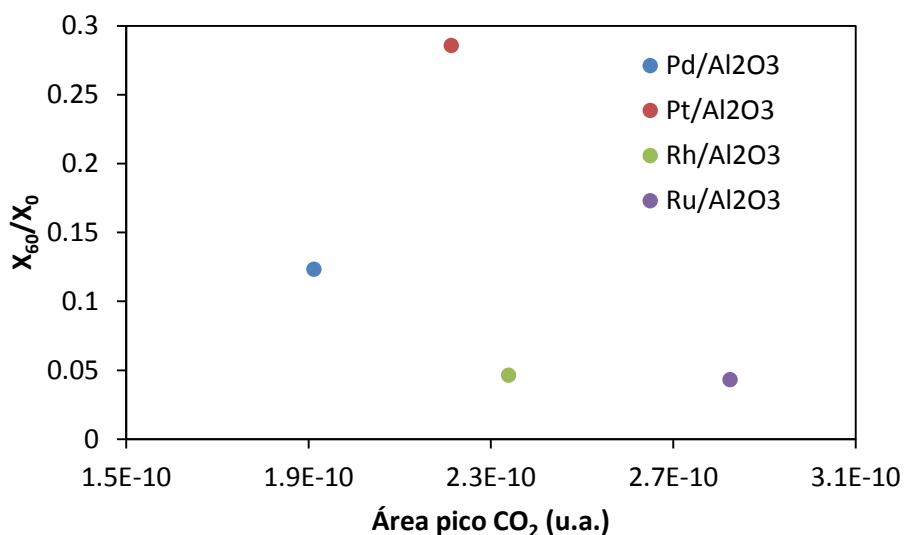


FIGURA 5.52: Gráfica de relación de x_{60}/x_0 frente al área del pico de CO₂ del Pd, Pt, Rh y Ru

Para el rodio y el rutenio, la formación de coque parece importante teniendo un efecto claro sobre la desactivación del catalizador, sin embargo, el coque formado es distinto al observado en la reacción de HDO con alcohol bencílico para estos mismos catalizadores. En cuanto al paladio y platino, no está claro lo que pasa, los depósitos parecen estar menos desarrollados (coque o productos/reactivos adsorbidos) que con el rodio y rutenio. Con el paladio y el platino parece que es más importante el grado de interacción con la fase activa que la cantidad misma de depósitos carbonosos formados.

Por último, se ha representado el área de pico de CO₂ frente al tanto por ciento de disminución de área BET del catalizador al final de la reacción HDO de la acetofenona, como se puede ver la Figura 5.53. Los catalizadores de rodio y rutenio presenta los mayores áreas de pico, y también la menor reducción de sus superficies específicas, por lo que se puede concluir que no hay una relación directa entre pérdida de área superficial y formación de depósitos carbonosos.

De los datos obtenidos pueden sacarse las siguientes conclusiones:

- Se observa una relación entre la cantidad de depósitos carbonosos formados sobre el catalizador y su pérdida de actividad, excepto para el catalizador de platino.
- No existe una relación clara entre la formación de depósitos carbonosos y la pérdida de área superficial de los catalizadores.

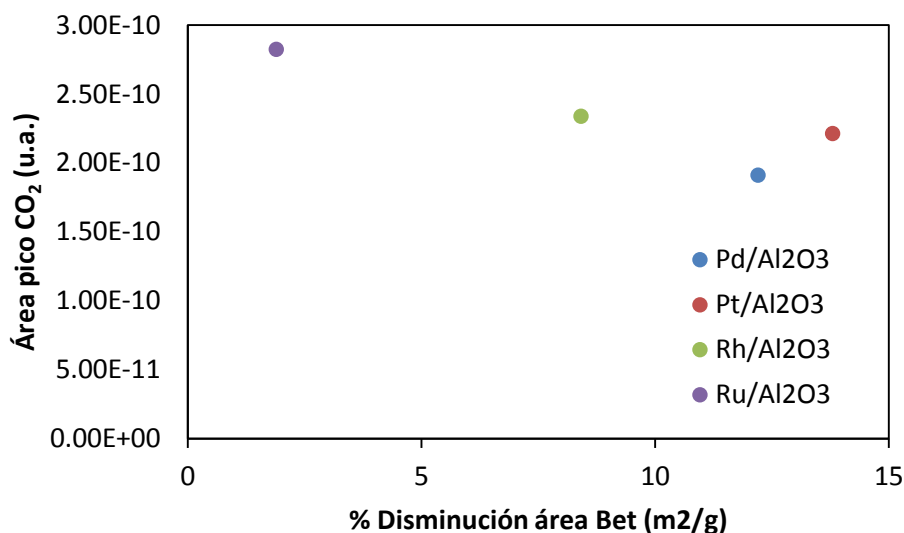


FIGURA 5.53: Representación gráfica del área del pico de CO₂ frente al área BET del Pd, Pt, Rh y Ru

▪ Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Al igual que en la reacción de HDO del alcohol bencílico, también con la acetofenona se caracterizaron los catalizadores estudiados por microscopía electrónica de transmisión (TEM), con el fin de obtener información de las cristalitas de metal activo sobre el soporte, en este caso alúmina.

Las fotografías correspondientes a los cuatro catalizadores frescos tomadas mediante TEM ya han sido incluidas previamente en la Figura 5.19, y las de los catalizadores desactivados tras la reacción de HDO con acetofenona se pueden ver en la Figura 5.54.

Al comparar las cuatro imágenes para los diferentes catalizadores usados, se puede observar que el tipo de estructura observada difiere del catalizador de platino (imagen B de la Figura 5.54), a los demás catalizadores, que tienen características más similares. En éstas se observa

en mayor medida el tipo de estructura característica del grafito, atribuible a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie metálica del catalizador.

También, se puede discernir entre la estructura típica del soporte, de tipo filamentoso (γ -alúmina) y las estructuras esféricas propias de las cristalitas del catalizador, es decir del metal.

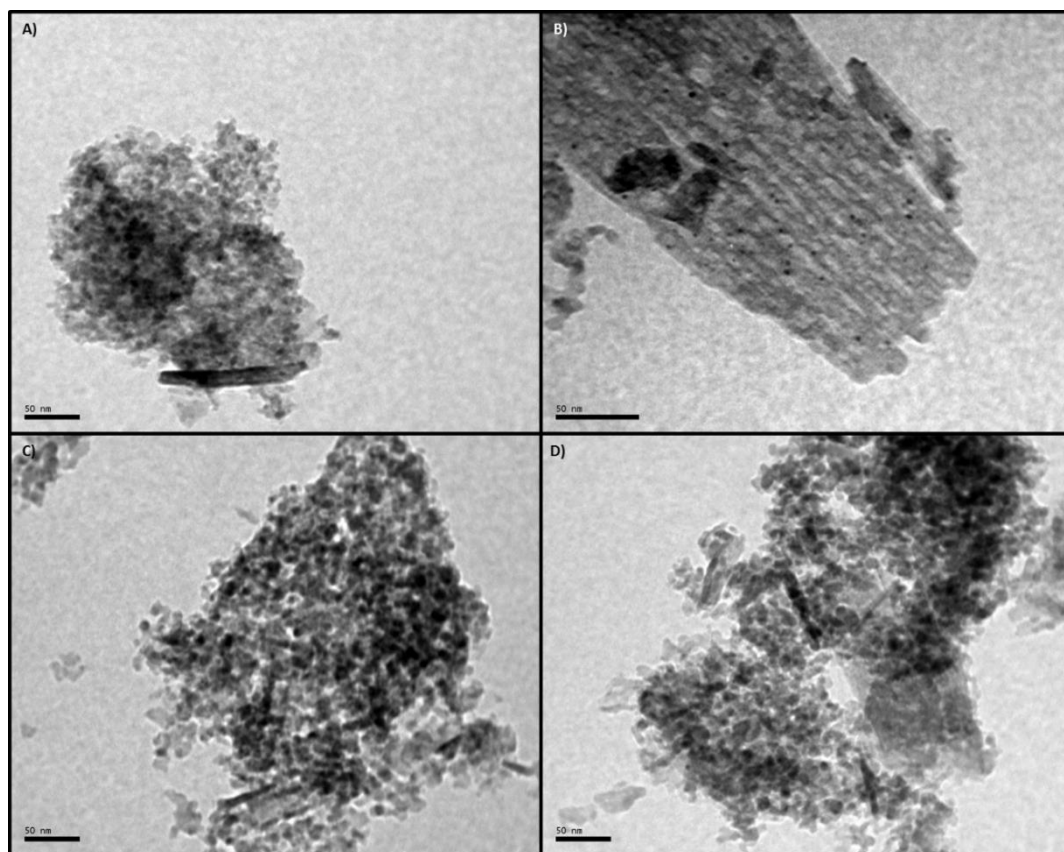


FIGURA 5.54: Fotografías TEM de los catalizadores usados en la reacción de HDO con acetofenona, a) Pd, b) Pt, Rh c) y d) Ru

Se realizaron los histogramas correspondientes a la distribución del diámetro de cristalita para cada catalizador desactivado según el protocolo ya descrito en el apartado 5.3.2., que permite compararlos con los histogramas de los mismos catalizadores frescos. Estos se incluyen en la Figura 5.55, Figura 5.56, Figura 5.57 y Figura 5.58.

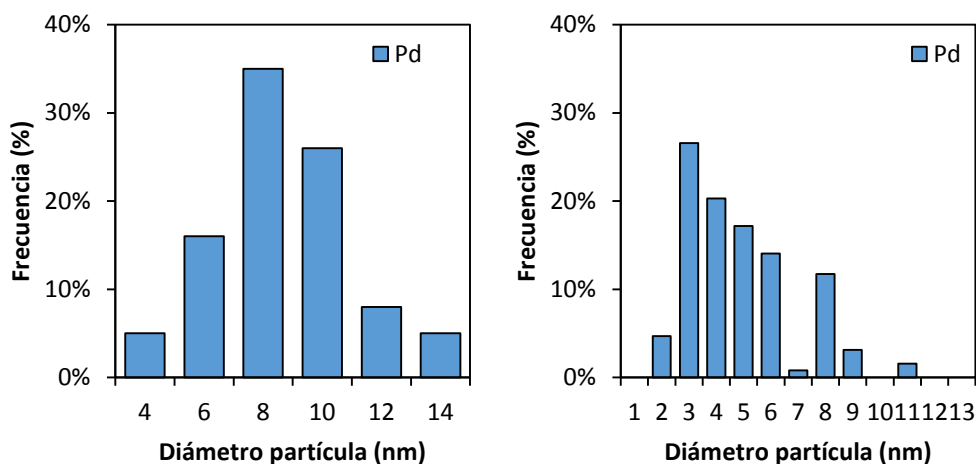


FIGURA 5.55: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de paladio fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona

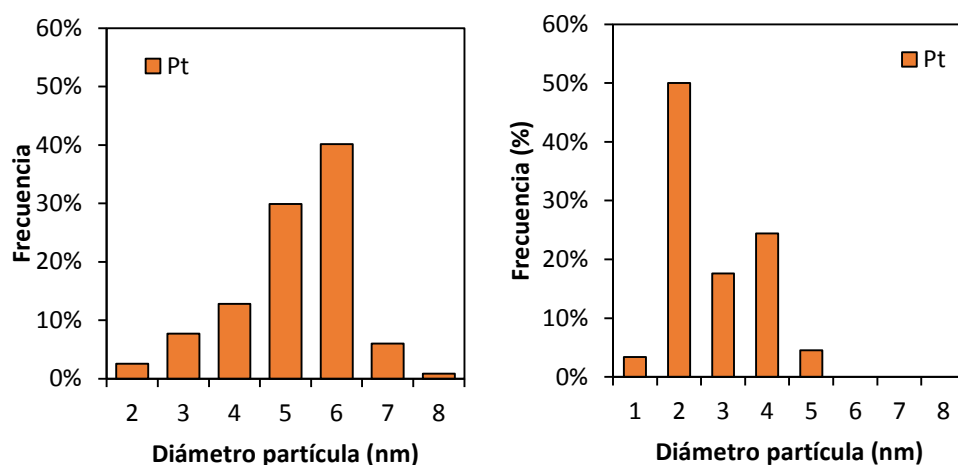


FIGURA 5.56: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de platino fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona

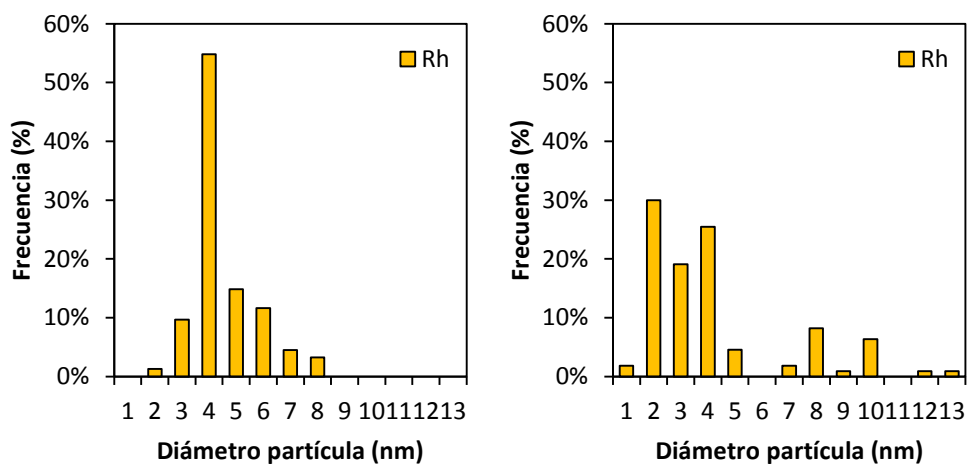


FIGURA 5.57: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de rodio fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona

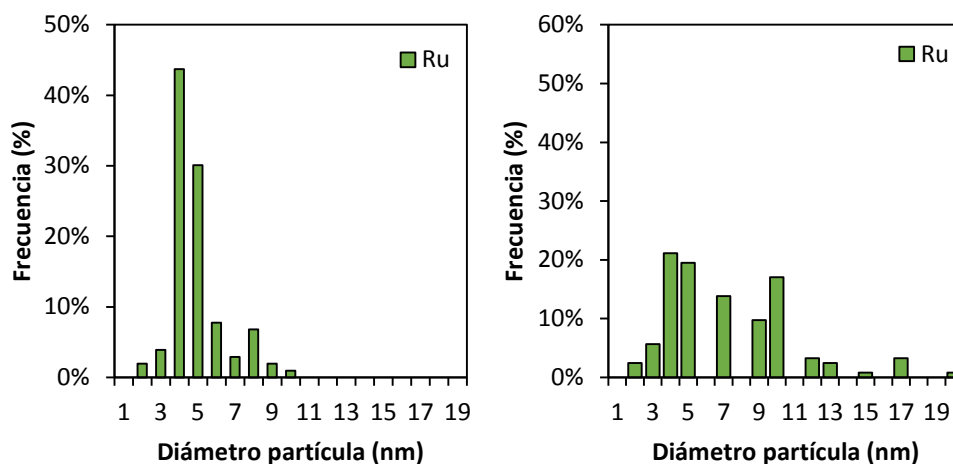


FIGURA 5.58: Histogramas de distribución de diámetro de partícula del catalizador de rutenio fresco y usado tras la reacción de HDO con acetofenona

Los diámetros de partícula para los catalizadores de Pd, Rh y Ru usados aumentan respecto a los catalizadores frescos, indicando que se produce cierta sinterización de la fase activa durante la reacción de HDO con acetofenona. La sinterización de la parte metálica del catalizador tras la reacción podría ser una de las causas de la rápida desactivación de estos catalizadores.

En cambio, para el catalizador de Pt (Figura 5.56), no se aprecia sinterización tras la reacción de HDO, en concordancia con los buenos resultados obtenidos para este catalizador en los ensayos de desactivación.

5.4.3. Influencia del soporte del catalizador

Como se ha podido ver en la caracterización de los catalizadores del apartado 5.4.2., no sólo la fase activa juega un papel importante en la desactivación de los catalizadores, sino que también la naturaleza del soporte tiene una influencia notable.

Por ello se ha decidido comparar, al igual que se ha hecho en el apartado 5.3.3. para el alcohol bencílico, el catalizador de paladio con dos soportes para la HDO de la acetofenona, el ya estudiado de alúmina, y carbón activo.

Estos estudios se han realizado a presión constante de 5 bar y temperatura de 325°C. Se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de acetofenona en n-heptano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5

veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, con el fin de evitar que la concentración de hidrógeno disminuya apreciablemente durante la reacción. Además, altas relaciones H_2 /compuesto orgánico son favorables para minimizar la desactivación por formación de coque. La masa de catalizador empleada en los ensayos ha sido de 0.25 g, introduciendo además en el reactor como inerte 0.25 g de vidrio. Para permitir la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm . La duración de los ensayos de desactivación ha sido de unas 60 horas.

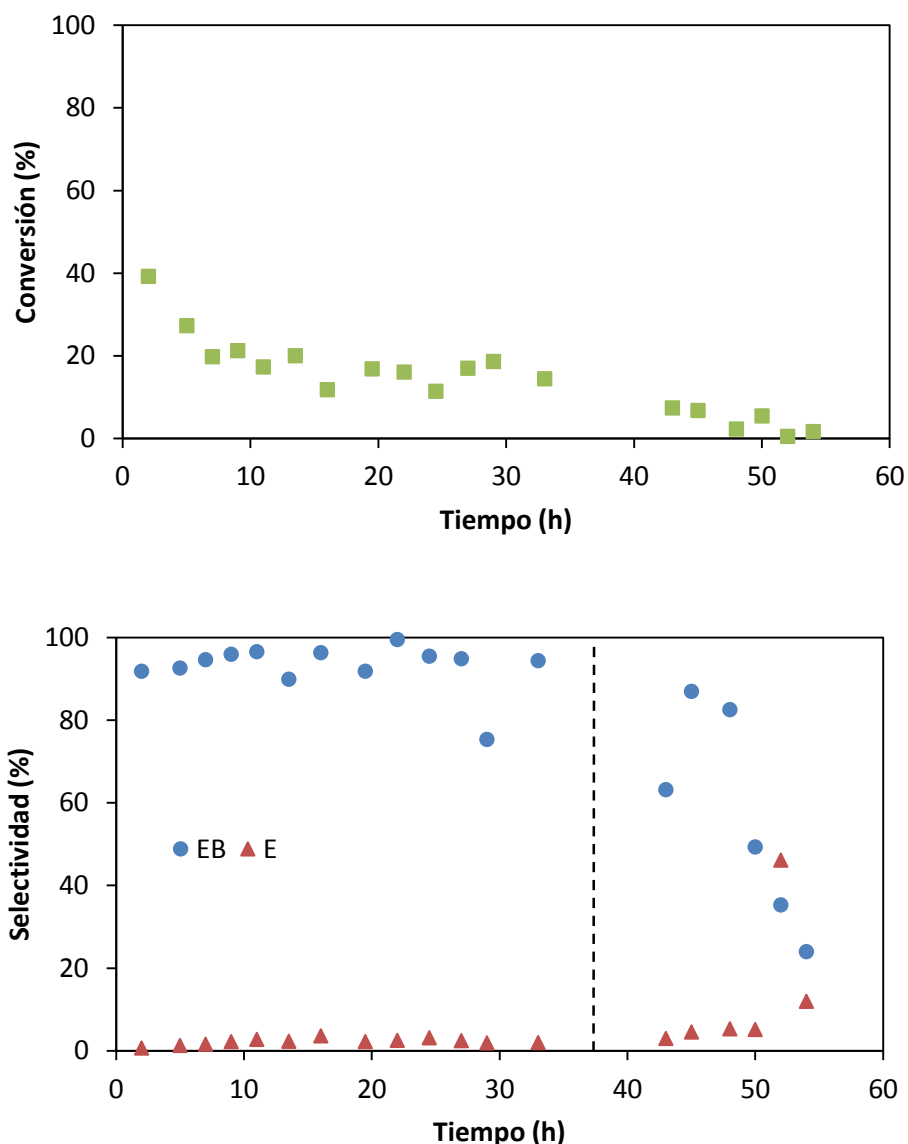


FIGURA 5.59: Curvas de conversión de acetofenona con Pd/C a $T=325^{\circ}C$ y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, B = benceno)

Para el catalizador de paladio soportado sobre alúmina las curvas de desactivación se recogen en la Figura 5.37 del apartado 5.4.1., que como ya se había comentado presentan una desactivación muy fuerte, observándose una conversión menor al 10% para 10 horas de reacción.

El soporte de carbón activo, con el catalizador de paladio, tampoco alcanza conversiones mayores del 40% ni en las primeras 10 horas de reacción, como se puede ver en la Figura 5.59. Se produce un rápido descenso de la conversión en las primeras 10 horas, hasta valores alrededor del 20%, permaneciendo aparentemente estable hasta aproximadamente las 30 horas de reacción. A partir de las 40 horas de reacción la conversión se reduce de manera considerable, con valores no superiores al 5% hasta el final del experimento, donde prácticamente es nula.

Los productos de reacción que se observaron son etilbenceno (EB) y estireno (E) para los dos soportes utilizados. El producto principal en ambos casos ha sido el etilbenceno, siendo la selectividad hacia el intermedio de reacción, el estireno, muy baja. A partir de las 40 horas de reacción, las conversiones obtenidas son muy bajas, por lo que los valores de selectividad obtenidos tienen un gran error experimental, por lo que no se van a considerar.

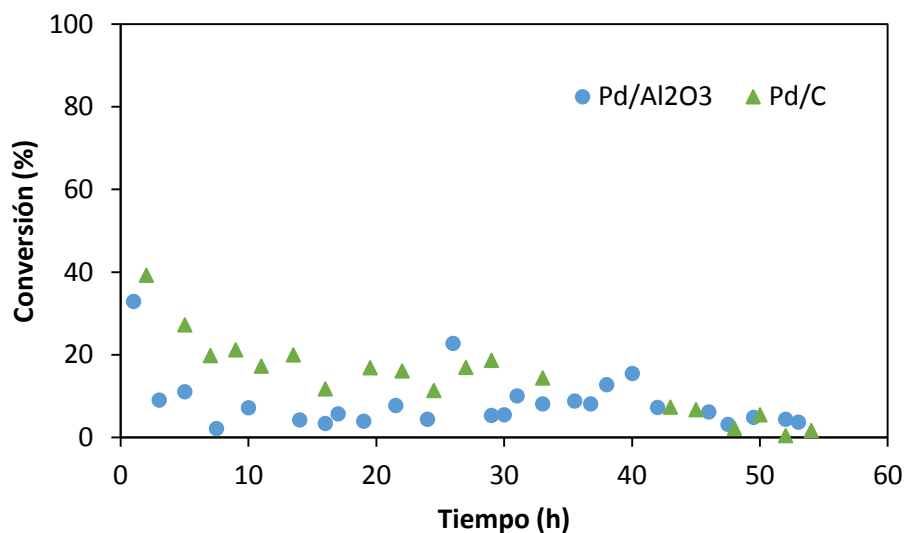


FIGURA 5.60: Curvas de desactivación de acetofenona con Pd/Al₂O₃ y Pd/C a T=325°C

Si se comparan las curvas de desactivación del paladio con ambos soportes (Figura 5.60), se puede observar que la conversión al inicio de la reacción y al final es prácticamente la misma para ambos soportes, comenzando en un 40% para descender con ambos catalizadores a valores

cercanos al 0% para 55 horas de reacción aproximadamente. Lo que sí difiere entre ambos soportes es la pendiente de desactivación, el carbón activo tiene un descenso de la conversión algo más suave, con conversión menor al 10% a partir de las 40 horas. De todas formas, el nuevo soporte, no supone una mejora sustancial en la estabilidad del catalizador.

Como se puede apreciar en la Figura 5.61 el rendimiento hacia la formación de etilbenceno es mayor que hacia estireno con los dos soportes, aunque es mayor con el carbón activo. El rendimiento a estireno es mayor con alúmina, tanto al inicio como al final de la reacción.

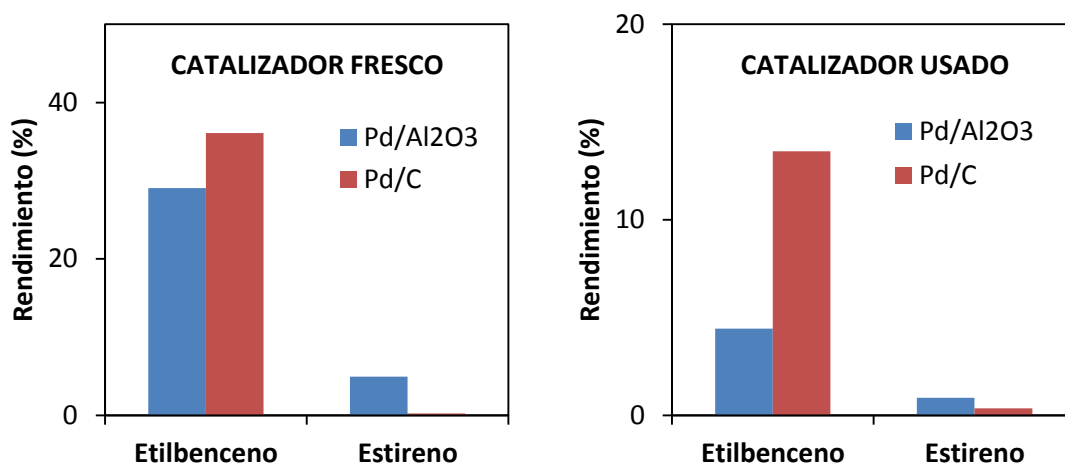


FIGURA 5.61: Rendimiento del catalizador de Pd/Al₂O₃ y Pd/C fresco y usado

5.4.4. Caracterización de los catalizadores empleados

Las técnicas de caracterización empleadas han sido la fisisorción con nitrógeno, para la determinación del área superficial y el volumen de poros, y la oxidación a temperatura programada conectada a un espectrómetro de masas (TPO-MS). La primera técnica se ha realizado tanto para los catalizadores frescos, como para los usados, mientras que la caracterización por TPO-MS, sólo se ha aplicado a los catalizadores utilizados en la reacción.

- Determinación del área BET y del volumen de poros

Las isothermas correspondientes al catalizador fresco y usado de paladio soportado sobre alúmina se incluyen en la Figura 5.44. La isoterma del catalizador fresco y usado de paladio

soportado sobre carbón activo se incluye en la Figura 5.62. Como ya se ha comentado en anteriores apartados la isoterma para el catalizador de paladio soportado sobre carbón activo usado Figura 5.62, según la clasificación de la IUPAC, se corresponde con una isoterma de tipo I, que es la característica de los sólidos microporosos, al igual que la del catalizador fresco, Figura 5.28.

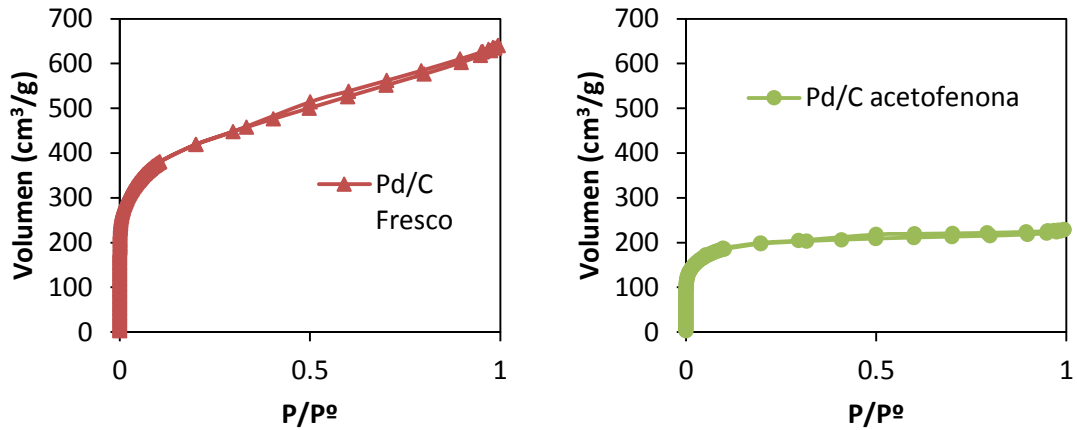


FIGURA 5.62: *Isotermas de adsorción del catalizador de Pd/C fresco y usado con acetofenona*

Los datos referentes a las características texturales de los catalizadores de paladio con ambos soportes se incluyen en la Tabla 5.13. Tanto la superficie específica como el volumen de poros disminuyen más con el soporte de carbón activo que con el de alúmina.

TABLA 5.13: *Características texturales de catalizadores de paladio en HDO con acetofenona*

Catalizadores	Tipo	Área BET (m ² /g)	Disminución área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Pd/Al ₂ O ₃	Fresco	82	-	0.43
Pd/C	Fresco	1396	-	0.45
Pd/Al ₂ O ₃	Acetofenona	72	12.20	0.39
Pd/C	Acetofenona	653	53.22	0.09

Se observa que para el carbón activo se produce una disminución muy fuerte en el área superficial y el volumen de poros (pasa de un valor inicial de 0.45 a 0.09 cm³/g), lo que indica

deposición de coque sobre el soporte, que bloquea sus microporos. Para el soporte de alúmina, mesoporoso, el volumen de poros no disminuye tanto, obteniéndose $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador fresco y $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el catalizador usado. También podría ser posible que el envenenamiento por agua u otra sustancia participen en la desactivación, aunque es menos probable.

Estos resultados indican que:

- El soporte de carbón activo sufre una gran pérdida de superficie específica, lo que indica la formación de depósitos carbonosos sobre el soporte.
 - El soporte de alúmina, aunque sufre una gran desactivación, no disminuye tanto su área BET, por lo que es posible que la formación de coque se produzca preferentemente sobre la fase activa, o que la desactivación tenga otras causas.
- Caracterización de los catalizadores mediante técnicas de oxidación a temperatura programada: TPO

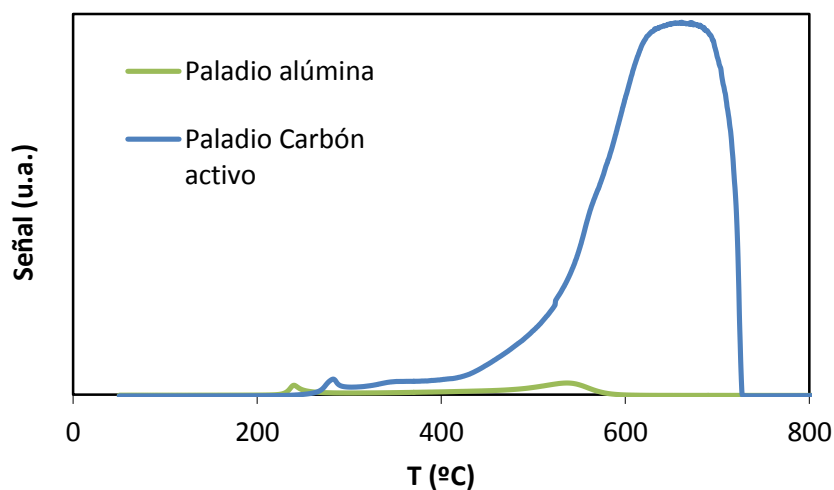


FIGURA 5.63: Comparación de la señal de CO_2 para el catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pd/C usados

Los experimentos de TPO se realizaron para los catalizadores usados durante la reacción, y se monitorizaron los perfiles de concentración de CO , CO_2 y O_2 . Para llevar a cabo los experimentos, se ha programado una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde los 50°C hasta los 900°C .

En los dos casos se observa CO_2 como producto de la oxidación, lo que indica la naturaleza carbonosa de los depósitos. En la Figura 5.63 se comparan los perfiles de emisión de CO_2 para ambos soportes. Los dos picos formados para el soporte de alúmina apenas se aprecian, debido a que el del carbón activo es mucho mayor, lo que indica mayor formación de coque sobre este soporte. Además el pico se forma a una temperatura bastante superior, a unos $670\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica diferente naturaleza de los depósitos carbonosos formados.

Tras la caracterización, si comparamos el estudio del soporte empleado con el catalizador de paladio en la reacción de HDO de acetofenona, con la ya estudiada con alcohol bencílico, se podría decir que:

- Con el alcohol bencílico, se produce un mayor descenso en la superficie específica de ambos soportes, siendo mayor la disminución con la alúmina.
- En la reacción con acetofenona aunque también se produce una pérdida de área BET, en todo caso es menor para ambos soportes que con el alcohol bencílico.
- Con la acetofenona, se obtiene una mayor disminución de superficie específica final para el soporte de carbón activo, lo que concuerda con una mayor formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, posiblemente producida por el propio envenenamiento del carbón activa durante la reacción.
- La causa de desactivación del catalizador de paladio soportado sobre alúmina en la reacción de HDO con acetofenona, puede deberse a la deposición de coque sobre la superficie metálica (el paladio) no sobre el soporte, ya que la superficie específica apenas disminuye.
- Con ambos compuestos modelo, se produce una pérdida de actividad con el tiempo similar para los dos soportes, aunque con el alcohol bencílico a tiempos de reacción bajos la actividad catalítica es mayor para ambos soportes.

5.5. COMPARACIÓN HDO ALCOHOL BENCÍLICO Y ACETOFENONA

En los anteriores apartados de este quinto capítulo se estudió el efecto de diferentes catalizadores para la HDO de dos compuestos modelo de los presentes en el aceite de pirólisis de biomasa, un alcohol, alcohol bencílico, y una cetona, acetofenona.

A continuación se muestra el diagrama de Van Krevelen para los compuestos (alcohol bencílico y acetofenona) y catalizadores (paladio, platino, rutenio y rodio) estudiados soportados sobre alúmina. El diagrama de Van Krevelen fue originariamente desarrollado para estudiar diferentes reacciones de procesos con carbón empleando un método gráfico-estadístico (Van Krevelen, 1950). Este diagrama permite representar la fracción molar de O/C y la de H/C de la mezcla de productos obtenidos en la HDO, lo que permite comparar la eficacia de la hidrogenación y la desoxigenación, y por tanto la idoneidad del proceso de HDO para los diferentes catalizadores probados. Además es posible evaluar lo cercana que se encuentra la composición de la mezcla producida de la gasolina o el diésel ($O/C=0-0.002$ y $H/C=1.8-2.0$ mol/mol (Gutierrez y cols., 2009) que sería la idónea.

Tanto en el cálculo de la fracción molar de O/C como en la de H/C para los diferentes catalizadores, el reactivo (alcohol bencílico o acetofenona, según el caso) no ha sido incluido debido a su alto valor de fracción molar de O/C, que podría falsear los datos obtenidos (Gao y cols., 2014). Además, debido a la desactivación de los catalizadores con el tiempo de reacción, los resultados considerados corresponden a las primeras horas de reacción.

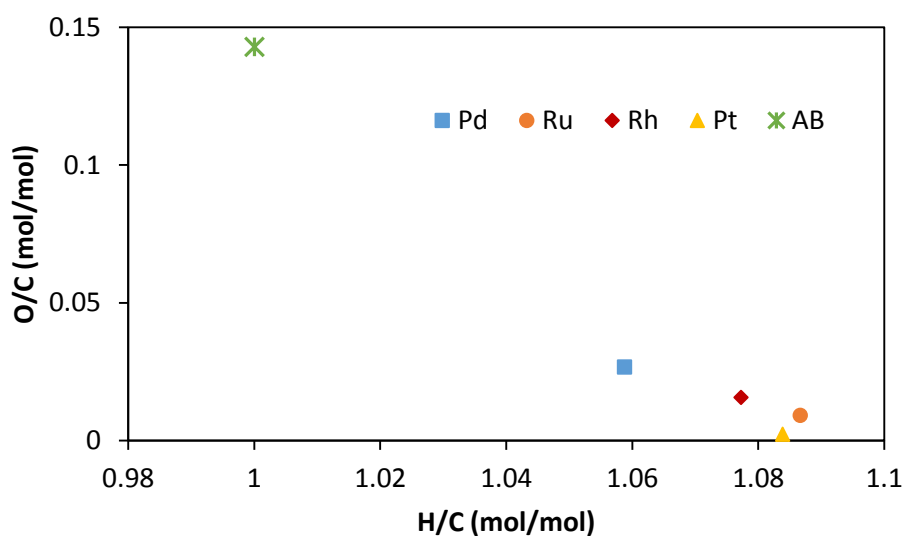


FIGURA 5.64: Diagrama de Van Krevelen para el alcohol bencílico (AB)

En la Figura 5.64 después de la HDO todos los catalizadores disminuyen notablemente la fracción molar de O/C respecto del reactivo (alcohol bencílico) debido a la eliminación de oxígeno, pero a costa de incrementar la relación H/C, debida a la hidrogenación que tiene lugar. Para el alcohol bencílico, la tendencia general es aumentar H/C para conseguir disminuir O/C, con la excepción del Pt, que es el que más desoxigena, con menor H/C que el Ru que presentar menor desoxigenación. Así, el Pt y Ru tienen una mayor habilidad para la desoxigenación al compararla con el resto de catalizadores, esto también fue observado por Gao y cols. en la reacción de HDO de guayacol al testar los mismo catalizadores pero con un soporte de carbón activo (Gao y cols., 2014). Sin embargo, el Pd es el que menos desoxigena, también con la menor relación H/C, como era de esperar.

En la Figura 5.65 se incluye el diagrama de Van Krevelen para la HDO de acetofenona. Como puede observarse, todos los catalizadores producen una desoxigenación casi total. La relación H/C es mínima para el Ru y máxima para el Pt.

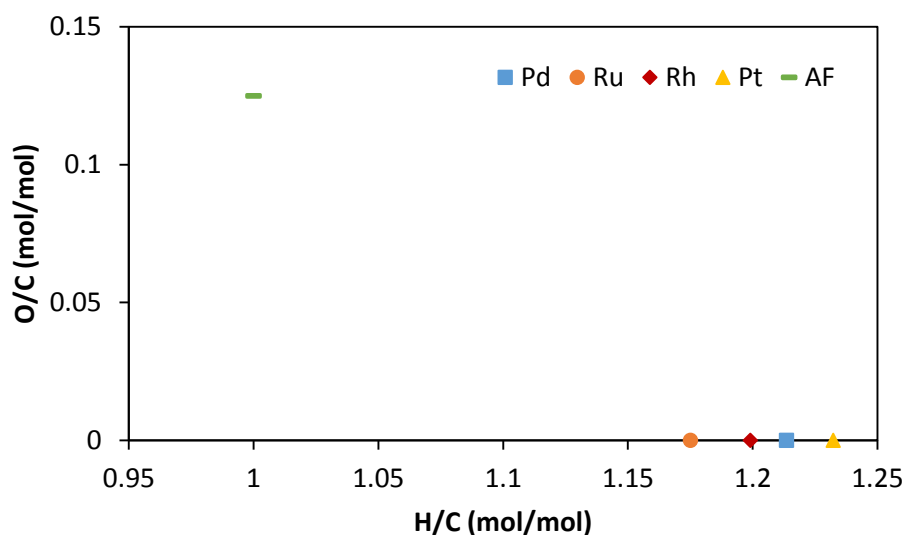


FIGURA 5.65: Diagrama de Van Krevelen para la acetofenona (AF)

Para ambos reactivos, los resultados contrastan con los obtenidos por Gutierrez y cols., donde el catalizador que proporciona una mayor habilidad para la desoxigenación del guayacol es el Rh. Sin embargo, en sus estudios se empleó como soporte, ZrO_2 , obteniéndose conversiones bajas para el catalizador de Pt/ ZrO_2 (Gutierrez y cols., 2009), por ello, el soporte influyó de manera negativa para la desoxigenación en el catalizador de Pt. De forma inversa, en el presente trabajo los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador de Pt/ Al_2O_3 , el hecho

de emplear otro soporte influye fuertemente en el comportamiento del catalizador en las reacciones de HDO. En la Figura 5.66 se comparan los datos obtenidos para el platino, catalizador más estable con alcohol bencílico y la acetofenona.

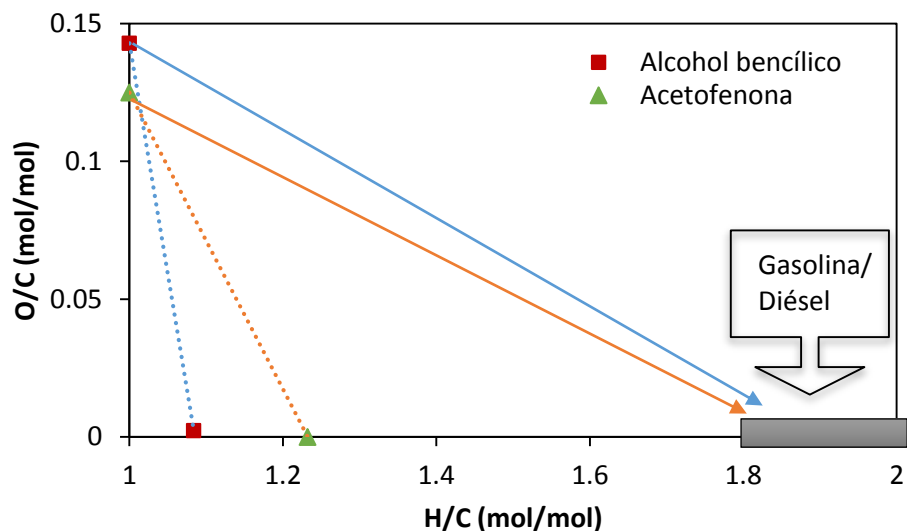


FIGURA 5.66: Diagrama de Van Krevelen para el Pt/Al₂O₃

En ella se representa la fracción molar O/C y H/C inicial para el alcohol bencílico y acetofenona, y la relación final, que nos permite observar el grado de desoxigenación producido a través de la reacción HDO para ambos compuestos con el catalizador de platino soportado sobre alúmina, y además se visualiza como de cerca nos encontramos de los valores de gasolina o diésel.

Se observa que con la acetofenona la desoxigenación es total, (ya se indicó que solo se forman productos libres de oxígeno; benceno, etilbenceno, estireno), pero la hidrogenación también es superior, pasando la fracción molar de H/C de un valor inicial 1 a un valor final 1.23. El alcohol bencílico partiendo del mismo valor inicial, pasa a una fracción H/C de 1.08. Aunque el consumo de hidrógeno es mayor en la reacción de HDO con acetofenona, la relación O/C indica que la desoxigenación final es mayor, y los productos obtenidos son compuestos aromáticos desoxigenados. Además la relación final H/C para la acetofenona se encuentra más próxima a los valores teóricos de la gasolina o el diésel.

6. HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ACETOFENONA CON CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS

6.1. INTRODUCCIÓN	165
6.2. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE H₂	165
6.2.1. Caracterización de los catalizadores.....	173
6.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN	176
6.3.1. Influencia de la temperatura a 5 bar.....	176
6.3.2. Influencia de la temperatura a 10 bar.....	188
6.4. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR	197
6.5. INFLUENCIA DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO	201
6.6. REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR	207
6.6.1. Regeneración del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a una temperatura de calcinación de 600 °C.....	208
6.6.2. Regeneración del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ a una temperatura de calcinación de 500 °C	210
6.7. INFLUENCIA DEL TIPO DE SOPORTE	214
6.8. ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ACETOFENONA EN N-HEPTANO CON PLATINO SOPORTADO	223
6.8.1. Modelización cinética de la hidrodeseoxigenación de acetofenona en n- heptano con Pt/Al ₂ O ₃	223
6.8.2. Modelización cinética de la hidrodeseoxigenación de acetofenona en n- heptano con Pt/C.....	232

6.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es estudiar en más profundidad la hidrodeshoxigenación de acetofenona con el catalizador de platino soportado sobre alúmina. Se comenzará analizando la influencia de la presión de hidrógeno sobre la reacción de HDO, y la estabilidad del catalizador. A continuación, se estudiará de manera conjunta la influencia de la temperatura y la presión, para luego establecer unas condiciones de trabajo óptimas para estudiar la cinética de la reacción en condiciones en las que el catalizador sea estable con el tiempo de reacción. Posteriormente se estudiará la influencia del pretratamiento del catalizador con H_2 al comienzo de la reacción, para intentar mejorar su actividad y vida útil.

En otro apartado se prepararán diferentes soportes en el laboratorio para analizar el efecto del soporte en la HDO con platino, y se compararán con soportes comerciales. En función de los resultados obtenidos, se realizarán estudios cinéticos con el soporte más activo de los estudiados.

Finalmente se estudiarán las posibles causas que lleven a la pérdida de actividad del catalizador durante la reacción, y se intentarán proponer métodos para su regeneración, y así alargar su vida útil.

6.2. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE H_2

En este apartado se estudiará la influencia de la presión de H_2 empleada sobre la estabilidad del catalizador de Pt soportado sobre alúmina en la reacción de HDO de acetofenona. Para ello se realizarán experimentos a tres presiones de operación distintas, 5, 10 y 15 bar. La temperatura de operación será en todos los casos de 325°C. Como disolvente se emplea n-heptano.

Los ensayos se llevaron a cabo alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de acetofenona en n-heptano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, para que la concentración de hidrogeno no varíe de forma apreciable durante la reacción. La masa de catalizador empleada ha sido 0.25 g, introduciendo además en el reactor como inerte 0.25 g de vidrio. Para permitir la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm . La duración de los ensayos de desactivación ha sido de unas 60 horas, salvo para la presión de 10 bares, que ha

tenido una duración de 90 horas, con el fin de comprobar la estabilidad durante más horas de reacción.

- Presión de H₂ : 10 bar

En la hidrodesoxigenación del acetofenona (A) con platino a 5 bar, como se señaló en el apartado 5.4.1. se observaron benceno (B), etilbenceno (EB) y estireno (E) como productos de reacción. En este caso, para 10 bar se detectaron además tolueno (T) y etilciclohexano (ECH), aunque el producto mayoritario ha sido el etilbenceno (EB)

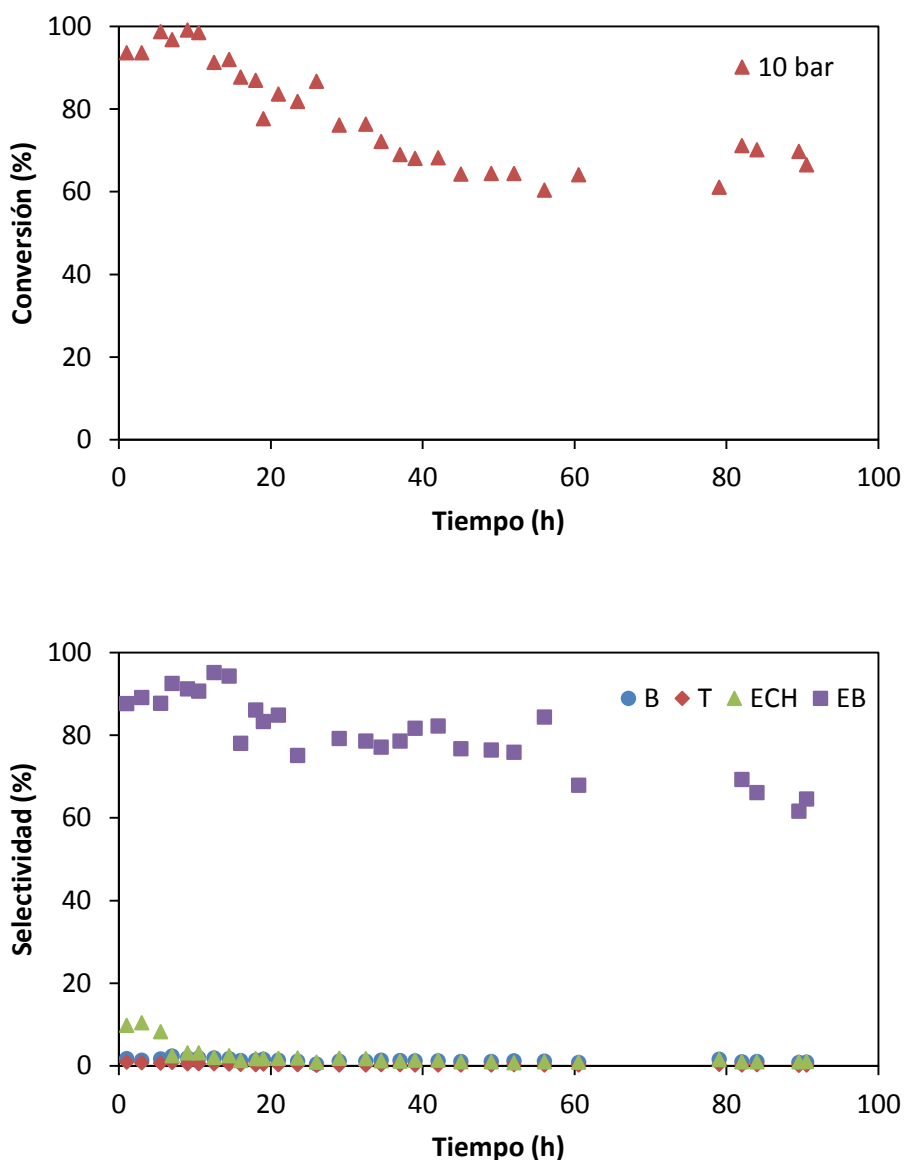


FIGURA 6.1: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a T=325°C y 10 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benceno, T=tolueno, ECH=etilciclohexano, EB = etilbenceno)

En la Figura 6.1, en la que se incluyen las curvas de conversión y selectividad obtenidas a 10 bar, se observan unas conversiones iniciales muy altas, cercanas al 100%, pero que decrecen suavemente hasta las 40 de horas de reacción. En este punto se observa una meseta en la que la actividad del platino permanece independiente del tiempo, en valores de aproximadamente el 60%. Al obtener tan buenos resultados se ha alargado el ensayo hasta las 90 horas para comprobar la estabilidad del catalizador para tiempos mayores, obteniéndose una conversión final superior al 65% para 90 horas de reacción.

En cuanto a la selectividad hacia los productos de reacción, un aumento en la presión de operación con el catalizador de platino supuso la obtención de dos nuevos productos, tolueno, ya obtenido con otras fases activas como se vio en el apartado 5.4.1., y etilciclohexano, producto obtenido por hidrogenación del anillo aromático del etilbenceno, aunque se puede ver claramente en la Figura 6.1 que el etilbenceno sigue siendo el producto mayoritario. El resto de productos de reacción suponen menos del 10% de selectividad entre todos.

La disminución de la selectividad del etilbenceno al final de la reacción está relacionada con la hidrogenación del anillo aromático, para la obtención de etilciclohexano, sin embargo, la selectividad de etilciclohexano, no parecen aumentar tanto como para justificar la disminución de la selectividad del etilbenceno para 60 horas de reacción. Por tanto, podría ser posible que se estuviese formando además de etilciclohexano otro producto a partir del etilbenceno, que no hemos registrado en el cromatograma.

- Presión de H₂ : 15 bar

Se decidió estudiar una presión más alta aún, 15 bar, debido a los favorables resultados obtenidos al trabajar con 10 bar, siendo el resto de condiciones de operación iguales a las descritas.

En la Figura 6.2, en la que se recogen las curvas de conversión y selectividad, se observa que durante las primeras 20 horas de reacción se produce una disminución de la actividad del catalizador. Posteriormente la conversión sufre un ligero aumento y permanece superior al 60% hasta las 60 horas de ensayo, siendo estable durante entre las 45 y 60 horas de reacción.

A 15 bares las selectividades son similares a las obtenidas a 10 bar, el producto mayoritario sigue siendo el etilbenceno. El tolueno, benceno y etilciclohexano son productos muy minoritarios.

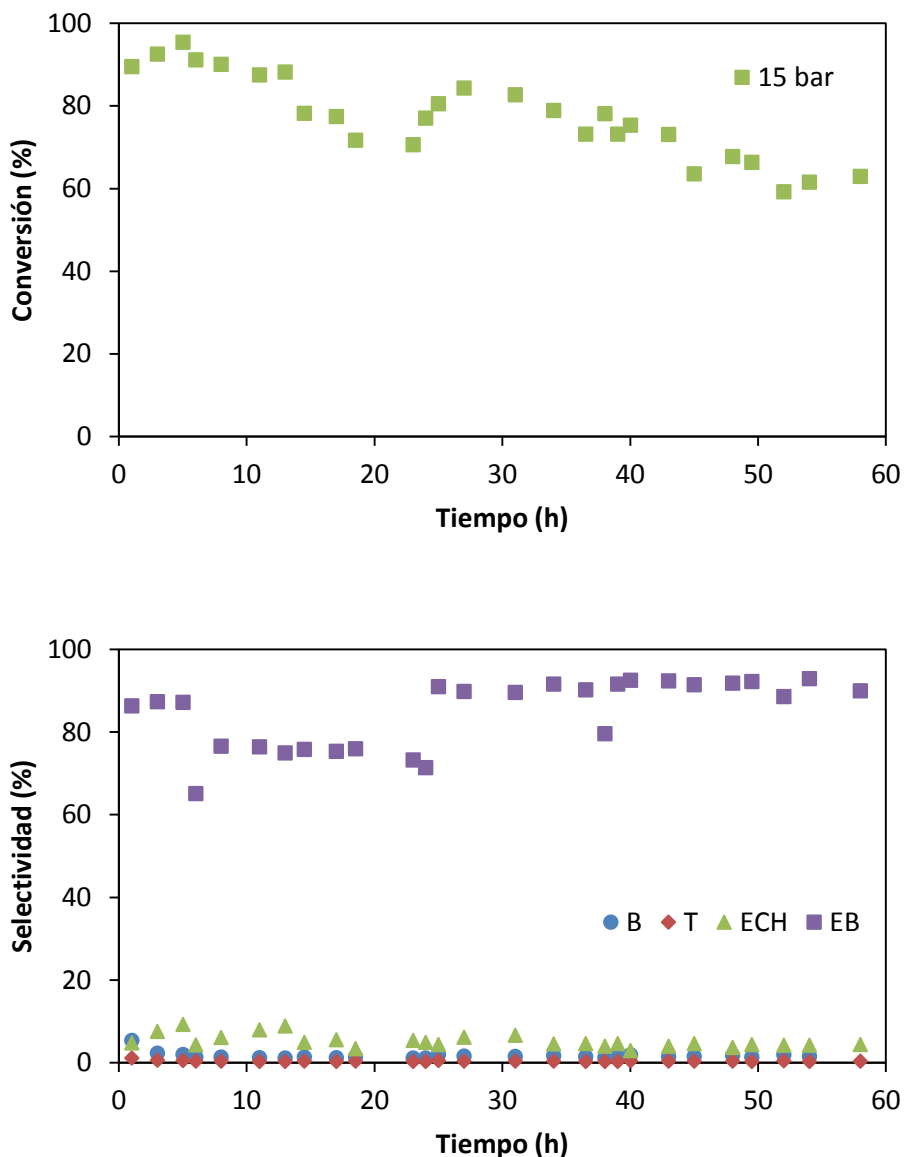


FIGURA 6.2: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a $T=325^\circ C$ y 15 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benceno, T=tolueno, ECH=etilciclohexano, EB = etilbenceno)

Representando las curvas de desactivación para las tres presiones de trabajo estudiadas (5, 10 y 15 bar, Figura 6.3), se observa el efecto de la presión de H_2 sobre la actividad del catalizador. Un aumento en la presión de 5 a 10 bares supone un aumento en la conversión alcanzada, pero el paso de 10 a 15 bares no supone ni una mayor estabilidad del catalizador ni un aumento en la conversión obtenida. La conversión inicial alcanzada es prácticamente igual independientemente de la presión de hidrógeno empleada, siendo en los tres ensayos superior al 90%.

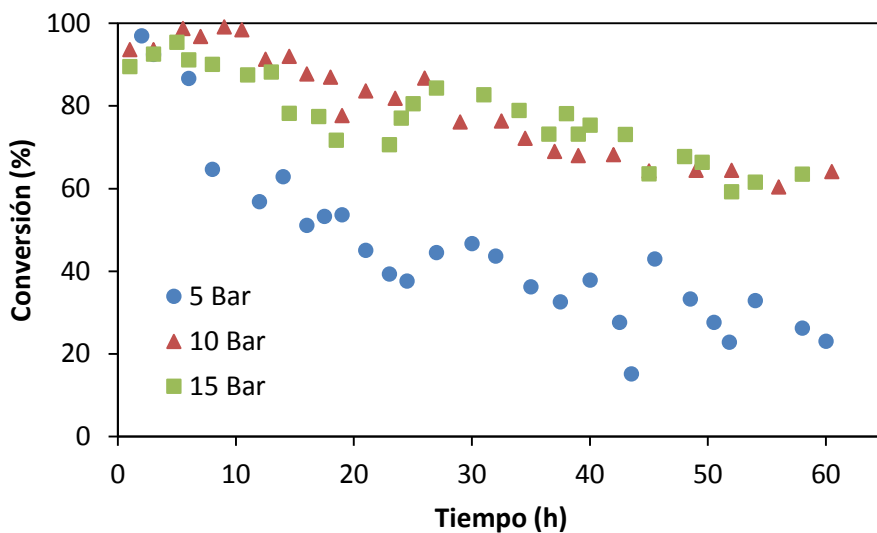


FIGURA 6.3: Curvas de desactivación de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a $T=325^\circ C$ y 5, 10 y 15 bar

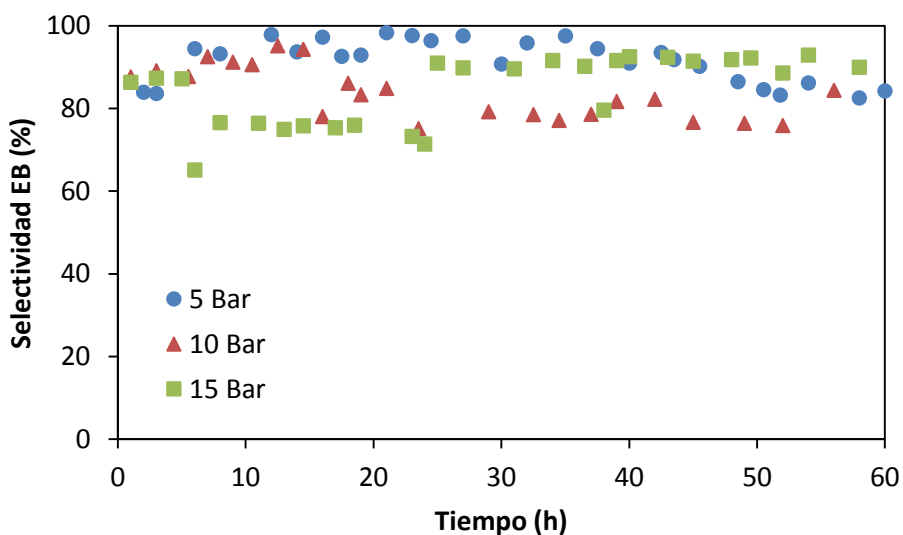


FIGURA 6.4: Curvas de selectividad de etilbenceno con Pt/Al_2O_3 a $T=325^\circ C$ y 5, 10 y 15 bar

Si se realiza una representación de la selectividad de etilbenceno para las tres presiones de operación estudiadas, Figura 6.4, se puede observar que para las presión de 5 bar, se obtienen valores más altos. Sin embargo, según avanza la reacción a tiempos de reacción mayores de 40 horas, la presión de 15 bar es la que genera una mayor selectividad hacia la formación de etilbenceno. De todas formas, en los tres casos, la selectividad es muy alta para este producto de reacción.

En cuanto a los rendimientos al final de la reacción, con los catalizadores usados, Figura 6.5, se consigue un rendimiento mayor de etilbenceno a mayor presión de operación, relacionado con la mayor conversión obtenida a 10 y 15 bares. La formación de tolueno en las reacciones de HDO de acetofenona estudiadas en el apartado 5.4.1. con catalizadores de rutenio y rodio, se había considerado como un posible factor que produjese una mayor tendencia a la desactivación, sin embargo en este caso, con el catalizador de platino la formación de tolueno no está relacionada con una caída en la conversión con el tiempo de reacción, a la vista de los favorables resultados obtenidos.

Es importante destacar que para la menor presión (5 bar), no se observa tolueno ni ciclohexano como productos de reacción, y es la única condición en la que se obtiene estireno. Esto es lógico, debido a que el estireno es tanto más inestable cuanto mayor sea la presión de hidrógeno.

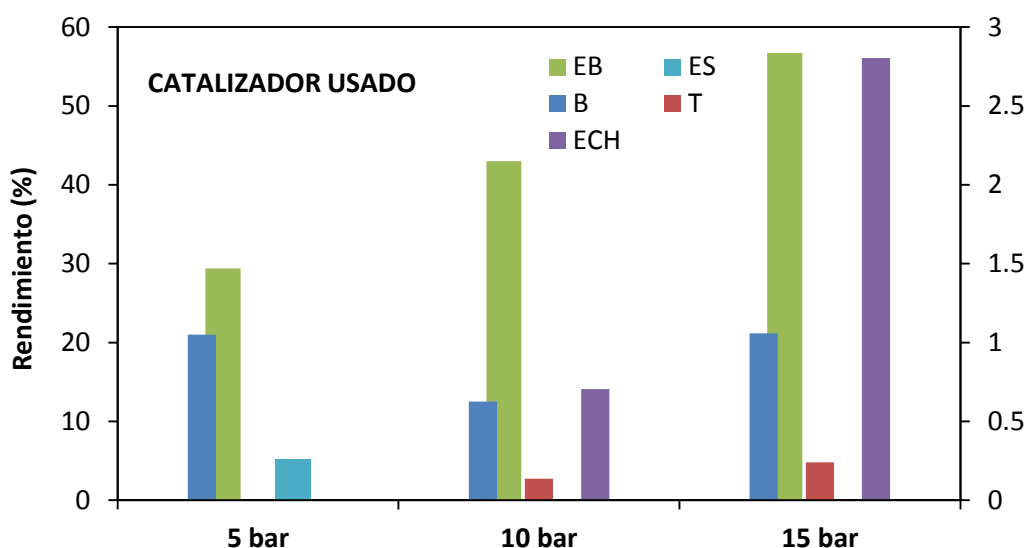


FIGURA 6.5: Rendimiento del catalizador usado de Pt/Al_2O_3 en función de la presión de operación (representados; EB y ES en el eje principal, B, T y ECH en el eje secundario)

En la Figura 6.6, la Figura 6.7 y la Figura 6.8 se representan las curvas de evolución de la selectividad en función de la conversión para las distintas presiones de operación.

Para la presión de 5 bar, la Figura 6.6 sugiere que el benceno se forma a partir de un producto de reacción, ya que su selectividad aumenta a conversiones altas. El estireno es un producto de reacción primario que se transforma según avanza la reacción, muy probablemente en etilbenceno, producto deseado de reacción. Este producto no está claro con los datos

proporcionados en esta figura si se forma solamente a partir de estireno o también se puede formar por hidrogenación directa del grupo carbonilo de la acetofenona.

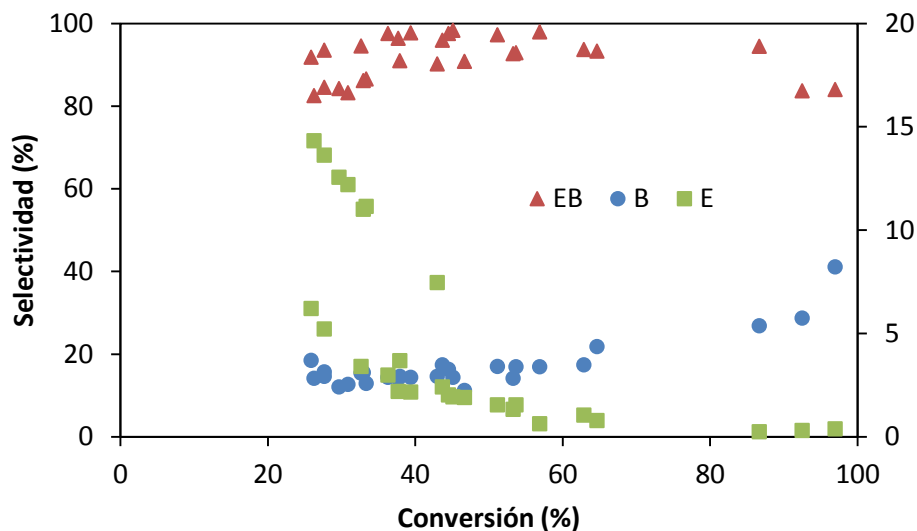


FIGURA 6.6: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a $325^\circ C$ y 5 bar (representados en el eje principal: EB = etilbenceno y en el eje secundario: B = benceno, T = tolueno)

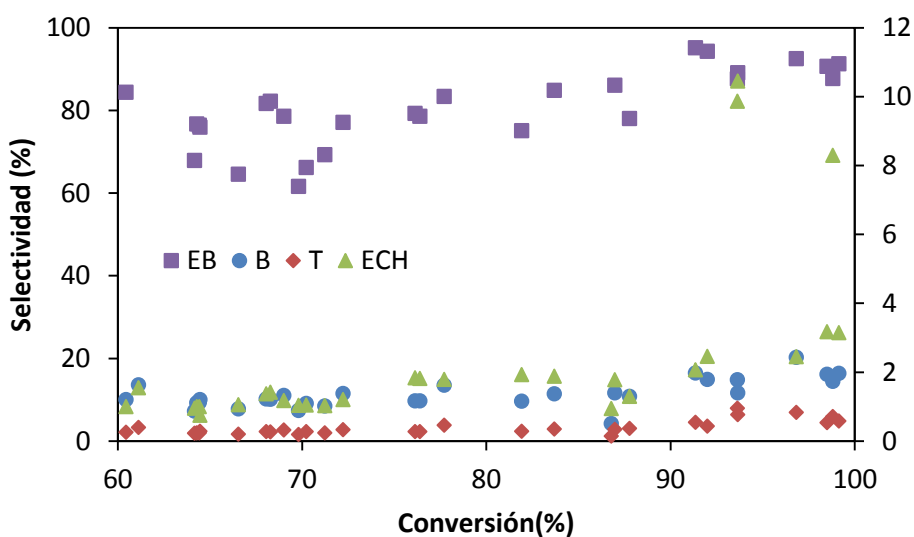


FIGURA 6.7: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a $325^\circ C$ y 10 bar (representados en el eje principal: EB = etilbenceno y en el eje secundario: B = benceno, T = tolueno, y ECH = etilciclohexano)

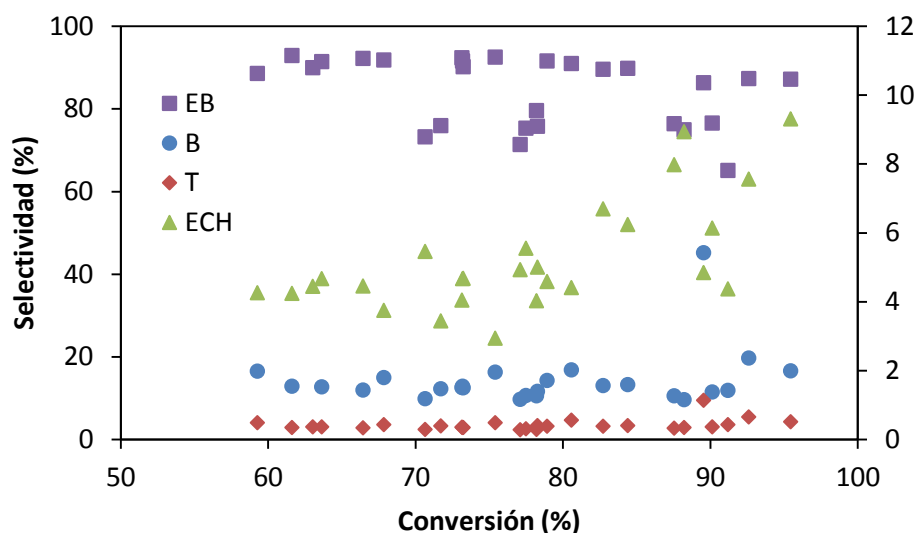


FIGURA 6.8: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a $325^\circ C$ y 15 bar (representados en el eje principal: EB = etilbenceno y en el eje secundario: B = benceno, T = tolueno, y ECH = etilciclohexano)

A las presiones de 10 y 15 bar, el estireno como ya se comentó antes resulta muy inestable por lo que no se observa como producto de reacción, por lo que el etilbenceno, parece ser un producto de reacción primario a estas presiones de operación. El etilciclohexano, aumenta su selectividad a conversiones altas, por lo que se forma a partir de otro producto de reacción, probablemente sea por hidrogenación del anillo aromático de etilbenceno, aunque las selectividades de etilbenceno no parecen disminuir de forma significativa a conversiones altas, probablemente enmascaradas por las bajas concentraciones obtenidas del etilciclohexano.

En resumen, tras el estudio de la influencia de la presión de H_2 se podría decir que:

- El rendimiento del EB al final de la reacción es mayor al aumentar la presión de operación.
- No se encontró una mejora en la actividad del catalizador de Pt al aumentar la presión de operación desde 10 a 15 bares. Por tanto, 10 bares se establecen como una presión de trabajo óptima y suficiente para la mejora de la desactivación del catalizador de platino soportado sobre alúmina en las reacciones de HDO con acetofenona.

- La hidrogenación del anillo aromático del EB es favorecida al operar a presiones altas, ya que la formación de ECH, que justifica la hidrogenación del anillo, se observa a partir de 10 bares de presión. Además, causa una mayor estabilidad del catalizador.
- El estireno es un producto de reacción intermedio, inestable a presiones de operación por encima de 5 bar. Así, el EB, se produce por hidrogenación directa del grupo carbonilo a las presiones de 10 y 15 bar.

6.2.1. Caracterización de los catalizadores

Se han caracterizado muestras de los catalizadores frescos y usados mediante adsorción de nitrógeno (BET) y los usados se han caracterizado también mediante oxidación a temperatura programada, (TPO).

Las isoterma correspondientes al catalizador de platino fresco y usado a 5 bar se puede ver en las Figura 5.47 del apartado 5.4.2., mientras que las isotermas para el catalizador fresco y usado a 10 y 15 bar se observan en la Figura 6.10 y en la Figura 6.10.

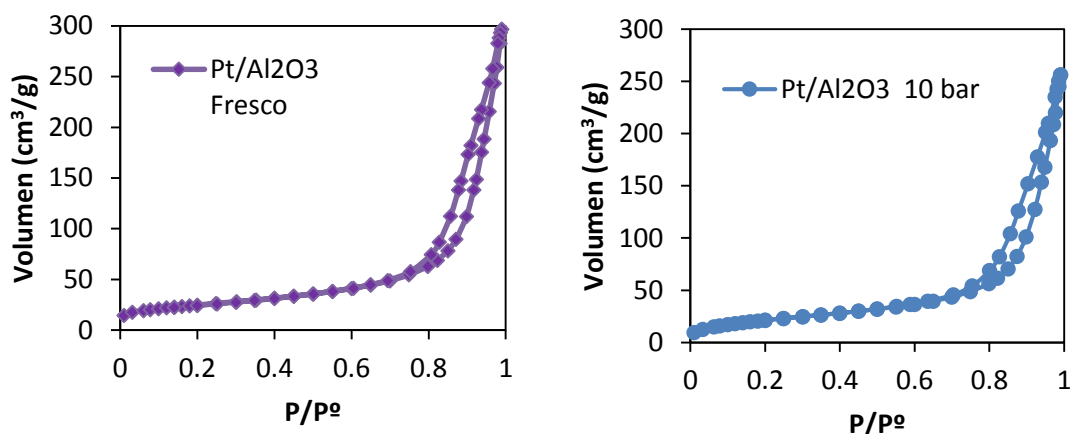


FIGURA 6.9: *Isotermas de adsorción del catalizador de Pt/Al₂O₃ fresco y usado con acetofenona a 10 bar*

Las isotermas son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, es decir, corresponden a sólidos mesoporosos.

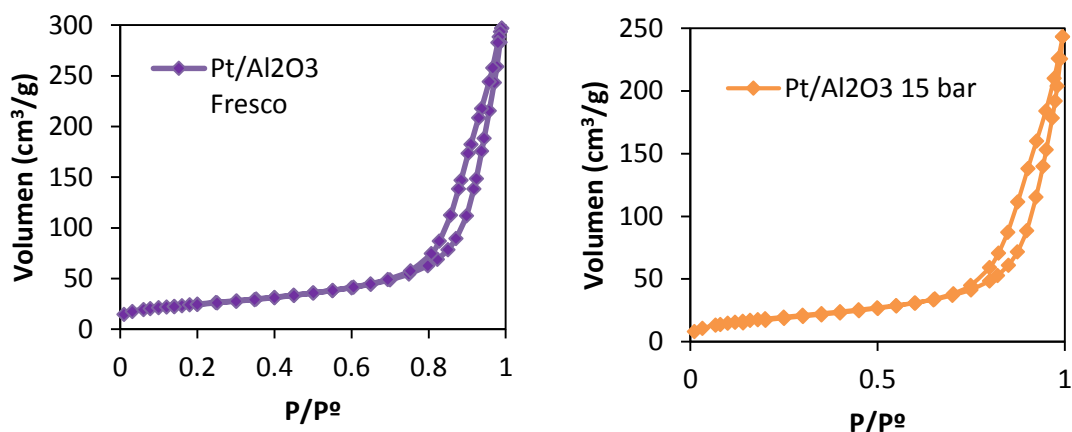


FIGURA 6.10: *Isotermas de adsorción del catalizador de Pt/Al₂O₃ fresco y usado con acetofenona a 15 bar*

La Tabla 6.1 permite comparar las características texturales de los catalizadores frescos y usados a las tres presiones de operación.

TABLA 6.1: *Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ usados (influencia de la presión) y fresco en la HDO de acetofenona*

PARÁMETROS TEXTURALES	Pt/Al ₂ O ₃			
	Fresco	5 bar	10 bar	15 bar
Área BET (m ² /g)	87	75	79	68
Volumen mesoporos (BJH, cm ³ /g)	0.46	0.38	0.40	0.38
Diámetro medio poro (Å)	174	160	157	172

Se aprecia que el área BET disminuye en los catalizadores usados para las 3 presiones de trabajo. La variación del área BET con la presión de operación no muestra una tendencia definida. El volumen de poros también disminuye para las tres presiones, con valores muy similares.

Los catalizadores usados se analizaron también mediante TPO, monitorizando los perfiles de concentración de CO₂ y O₂. Se estableció una rampa de temperatura de 5°C/min desde 25°C hasta 830°C. En la Figura 6.11 se muestran los resultados obtenidos.

Las señales de dióxido de carbono para los catalizadores usados a las 3 presiones presentan una forma similar, aunque la intensidad de la señal varía mucho. La señal es más intensa para 10 bar y mínima para 5 bar, el catalizador usado a la presión de 10 bar tuvo un uso de casi 100 horas, por lo que la señal máxima de CO_2 obtenida para este catalizador, puede deberse a la mayor vejez de éste, o bien a un error experimental, ya que se aprecia como existe un mayor ruido en la señal de CO_2 para este catalizador.

Con los tres catalizadores, se observó además emisión de CO , siendo máxima también para el catalizador usado a 10 bar de presión. La cantidad de depósitos carbonosos no disminuye con la presión, como cabría esperar, y tampoco se correlaciona con la desactivación, ya que a 5 bar el catalizador se desactiva más, a pesar de ser el que tiene menos depósitos carbonosos. Éste hecho se discutirá a posteriori.

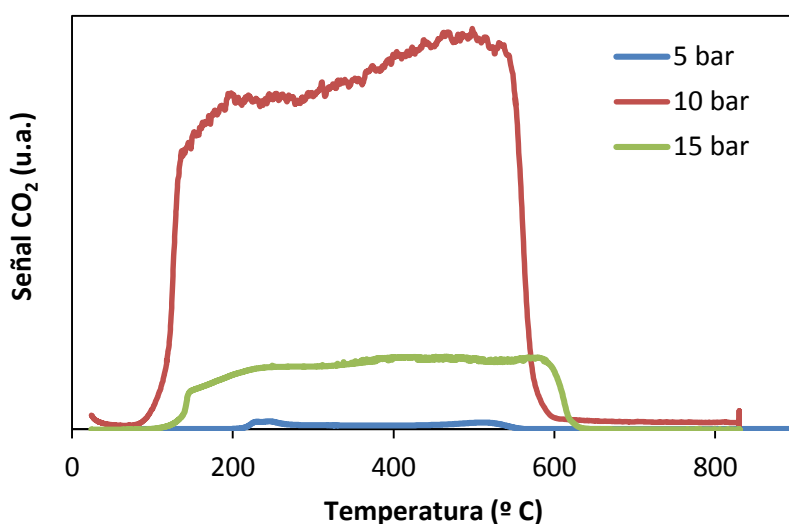


FIGURA 6.11: Comparación de la señal de CO_2 para el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en HDO acetofenona a 5, 10 y 15 bar

Debido a la diferencia en el tiempo de uso de los tres catalizadores estudiados no se pueden extraer conclusiones demasiado claras de su caracterización. Aunque si es evidente que existe una reducción del área superficial de los catalizadores usados, debido muy probablemente al taponamiento de los centros activos del catalizador por depósitos carbonosos.

6.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Una vez estudiado el efecto de la presión se harán diversos ensayos para evaluar la influencia de la temperatura de operación a dos presiones de trabajo distintas, 5 y 10 bar.

6.3.1. Influencia de la temperatura a 5 bar

Operar a 10 bar supuso una mejora en la estabilidad y actividad del catalizador, aunque trabajar a más presión también supone un mayor coste económico del proceso. Por ello, se ha decidido estudiar la reacción a 5 bar a tres temperaturas de reacción, 275, 325 y 375 °C con el catalizador de platino soportado sobre alúmina.

Para todos los experimentos se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de acetofenona en n-heptano, con un caudal de operación de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, para que la concentración de hidrogeno no varíe de forma apreciable durante la reacción.

En estos experimentos se ha reducido la masa de catalizador empleada, en las anteriores reacciones se añadían 0.25 g de catalizador, y en este caso se emplearán 0.1875 g, es decir, se ha reducido la masa a $\frac{3}{4}$ partes de la inicial, y en el reactor se sigue añadiendo como inerte de vidrio, en este caso se ha añadido 0.56 g. Para facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 355 y 710 μm . La duración de los ensayos de desactivación ha sido de 25 horas aproximadamente para todos los experimentos.

En la Figura 6.12, en la que se representan las curvas de conversión y selectividad a la menor temperatura, 275°C, se observa que aunque la conversión inicial es alta, mayor del 80%, desciende rápidamente hasta valores menores al 20% en menos de 15 horas de reacción. En este caso el ensayo se continuó hasta algo más de 25 horas, sin que el catalizador se estabilizase.

En cuanto a la selectividad hacia los productos de reacción, aunque se observan benceno y etilciclohexano, las selectividades hacia ambos son menores del 1%, por lo que se ha decidido no representarlos en este caso. El producto mayoritario sigue siendo etilbenceno, pero en este caso se observa la aparición de un nuevo producto, ciclohexilmetilcetona (CHMC). Este producto provendría de la hidrogenación del anillo aromático de la acetofenona. Según la Figura 6.12 a

medida que se produce una mayor desactivación del catalizador, se reduce la formación de etilbenceno, y a aumenta la de ciclohexilmetilcetona.

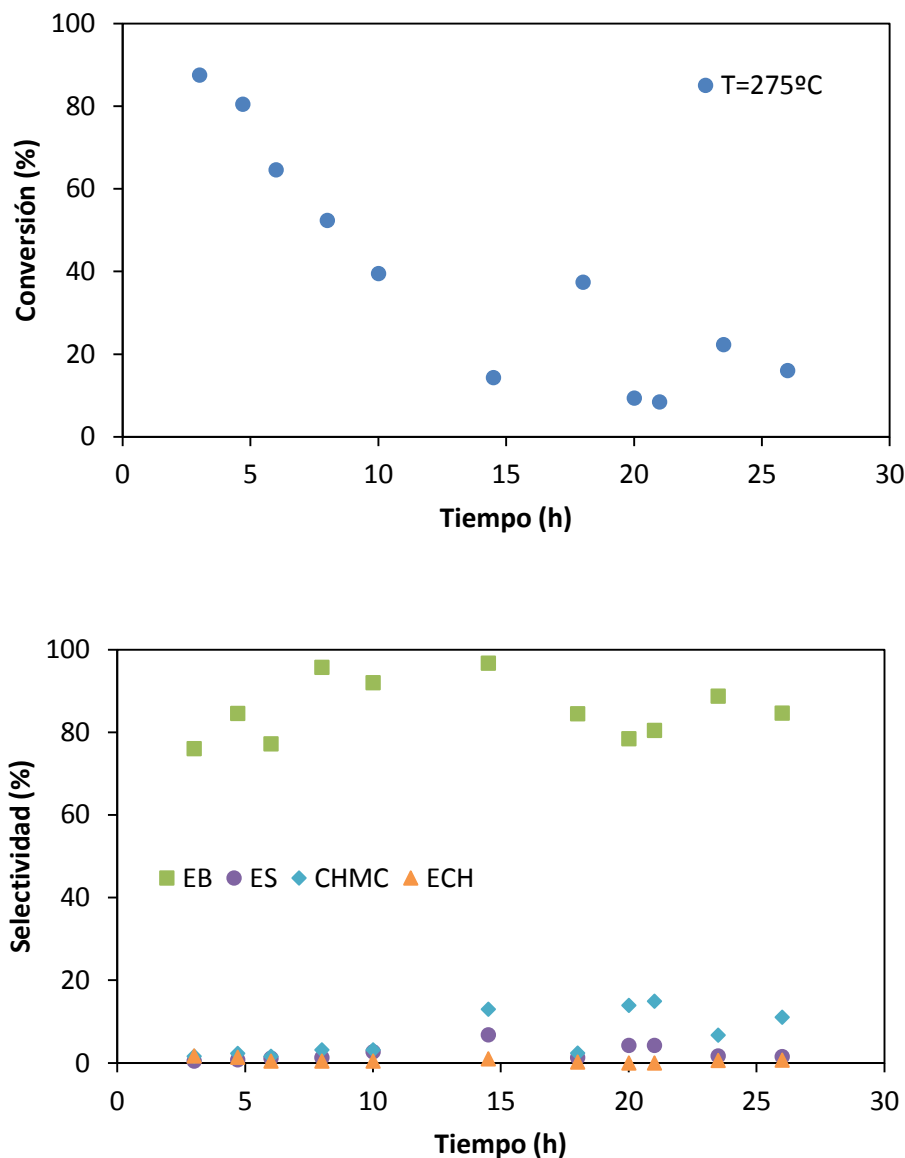


FIGURA 6.12: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 5 bar y 275°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno, CHMC=ciclohexilmetilcetona)

En la Figura 6.13, se representan los resultados obtenidos a 325°C. Se observa una desactivación acusada y lineal durante las 25 horas de reacción, alcanzando al final valores de conversión próximos al 20%. Se observó tolueno como producto de reacción pero con valores menores del 1% por lo que no se incluyó en esta gráfica. El etilbenceno sigue siendo el producto mayoritario, junto con benceno y estireno, pero en este caso no se observó

ciclohexilmetilcetona como producto de reacción. Al aumentar el tiempo de reacción, se reduce la formación de etilbenceno, aumentando la de benceno y estireno.

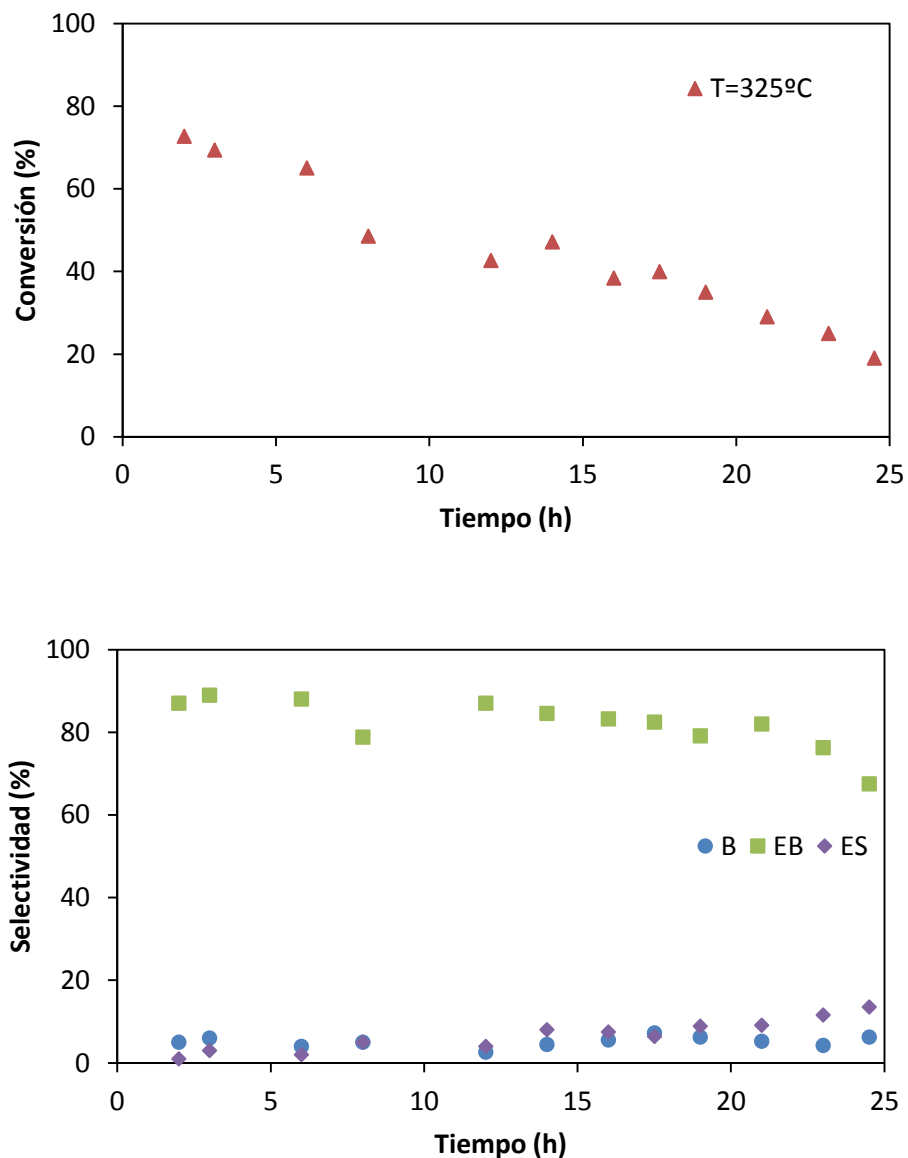


FIGURA 6.13: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 5 bar y 325°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

La temperatura más alta ensayada fue 375°C. Las curvas de desactivación y selectividad se representan en la Figura 6.14. La desactivación a 375°C se produce mucho más rápido, ya que la máxima conversión observada es del 30%. En este caso, el ensayo ha durado algo menos de 25 horas, tiempo durante el que la conversión descendió a alrededor del 12%.

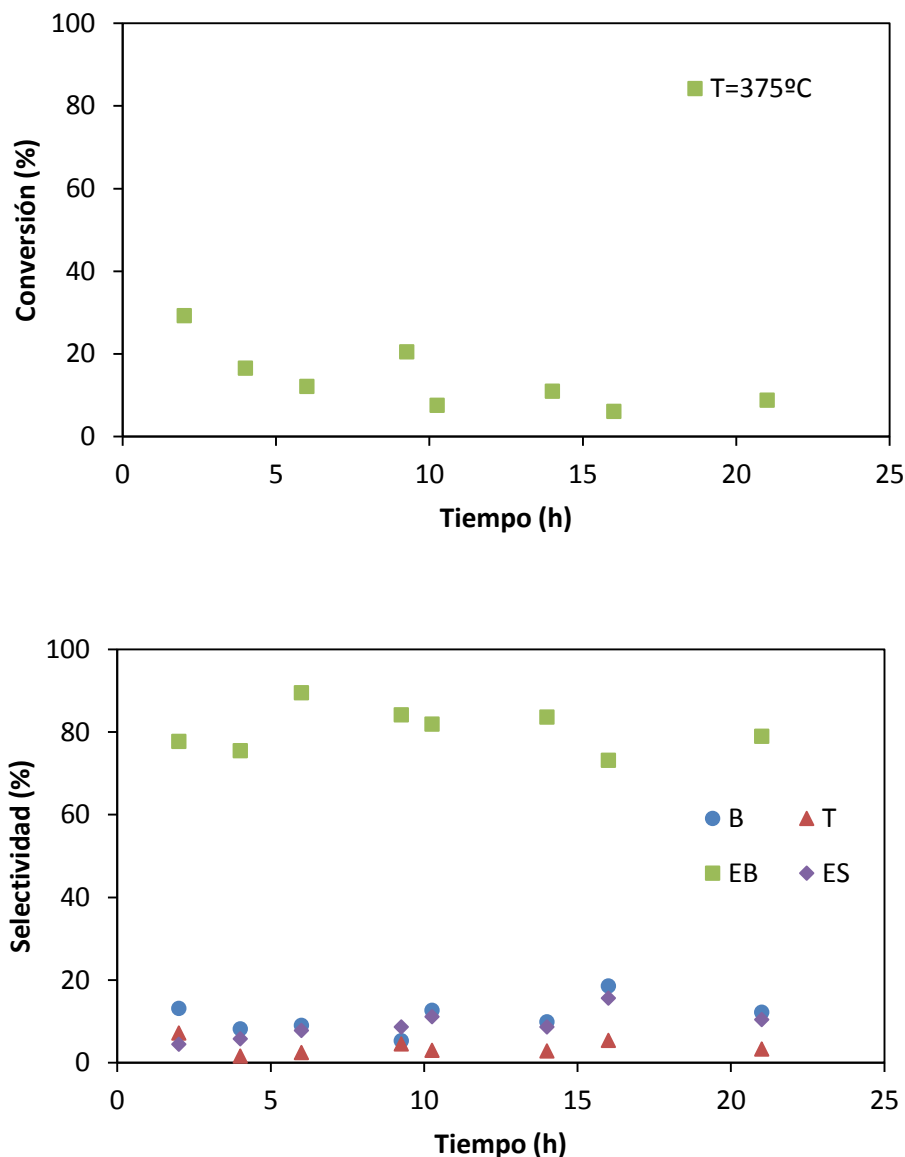


FIGURA 6.14: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 5 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

En cuanto a las selectividades, el etilbenceno una vez más es el producto mayoritario, y a esta temperatura se forman también benceno, tolueno y estireno, siendo los valores para ellos mayores al descender la formación de etilbenceno durante las últimas horas de reacción.

En la Figura 6.15 se incluyen las curvas de desactivación para las 3 temperaturas estudiadas. Se aprecia que al aumentar la temperatura de reacción se produce un aumento en la velocidad de desactivación del catalizador de platino alúmina. Para 375°C la conversión inicial ya es mucho menor (30%) que para las otras dos temperaturas que alcanzan valores al principio del ensayo superiores al 70% en ambos casos, siendo mayor la conversión para 275°C.

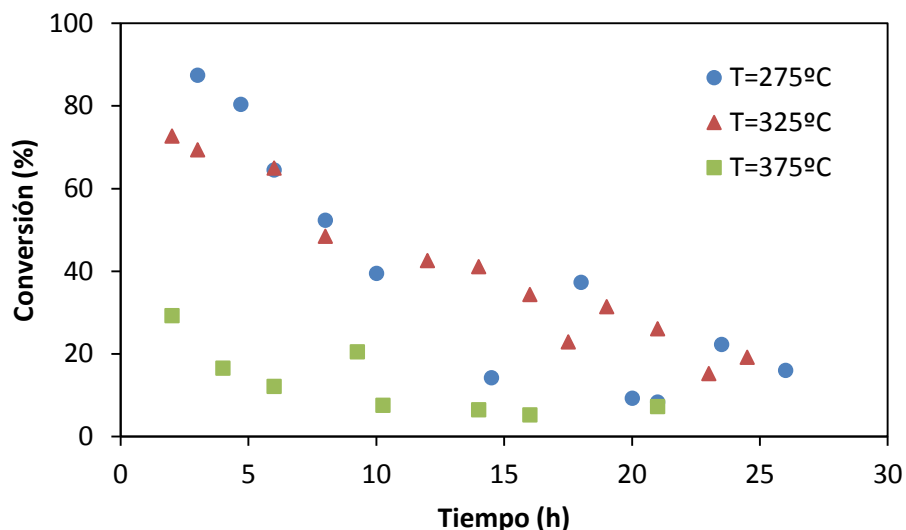


FIGURA 6.15: Influencia de la temperatura sobre la conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 5 bar

Al igual que en el capítulo 5, es interesante modelizar estas curvas. Por tanto, se empleó el mismo modelo que en el apartado 5.3.1., volviendo a presuponer una cinética de primer orden respecto a la actividad del catalizador, obteniéndose así la siguiente ecuación integrada:

$$\frac{\ln(1 - x_A)}{\ln(1 - x_0)} = e^{-k_d \cdot t}$$

En esta ecuación (x_A) es la conversión en función del tiempo de reacción (t), función de dos parámetros: x_0 , la conversión extrapolada a tiempo cero y K_d , la constante de desactivación.

El parámetro calculado, K_d , representa la velocidad de pérdida de actividad del catalizador. Se observa en la Figura 6.16 que a medida que se aumenta la temperatura esta constante también aumenta, por lo que como ya se había comentado, la velocidad de desactivación es mayor a mayor temperatura de reacción.

El parámetro X_0 representa la evolución de la actividad intrínseca con la temperatura, sin que se vea afectada por ningún fenómeno de desactivación. Este parámetro, al contrario de lo que cabría esperar, disminuye al aumentar la temperatura de reacción. Este comportamiento puede deberse a una extrapolación a tiempo cero errónea, ocasionada por una desactivación del catalizador muy rápida en los primeros instantes de la reacción.

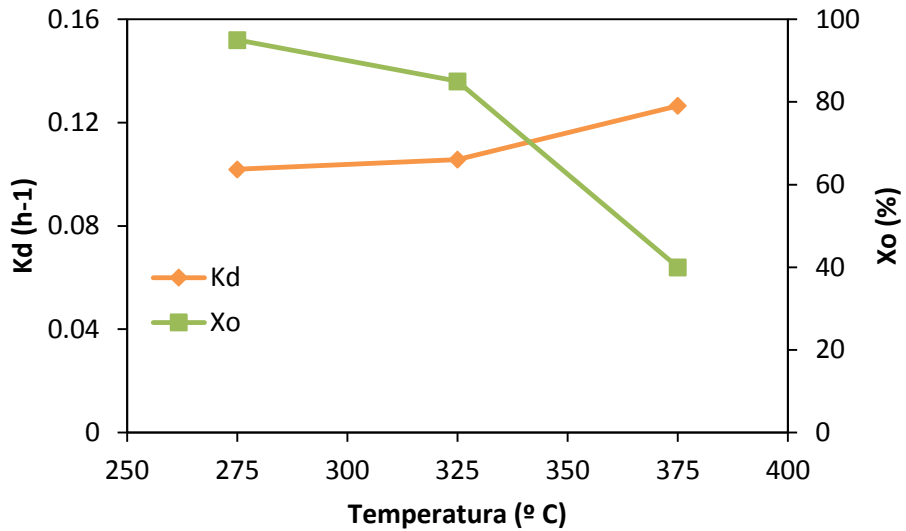


FIGURA 6.16: Evolución de la conversión de acetofenona a tiempo cero y la constante de desactivación en función de la temperatura con el catalizador de Pt/Al₂O₃

Por otro lado, la dependencia de la constante de desactivación con la temperatura suele ajustarse a ecuaciones tipo Arrhenius (Froment y cols., 1990). En la Figura 6.17 se representan como gráfica tipo Arrhenius las constantes obtenidas. Se puede ver como la representación se aproxima bastante bien a la linealidad, obteniéndose una energía de activación de 10.9 kJ/mol.

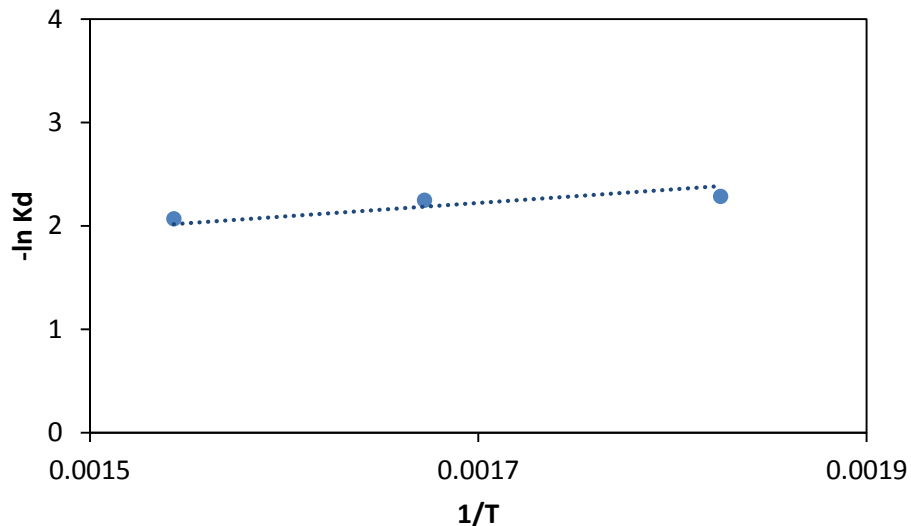


FIGURA 6.17: Representación gráfica de Arrhenius para la variación de la constante de desactivación a 5 bar del catalizador de Pt/Al₂O₃ con la temperatura (K)

Para comparar las diferencias observadas con respecto a las selectividades, se ha representado el rendimiento de los productos obtenidos a cada temperatura, tanto al inicio como al final de la reacción en la Figura 6.18 y la Figura 6.19.

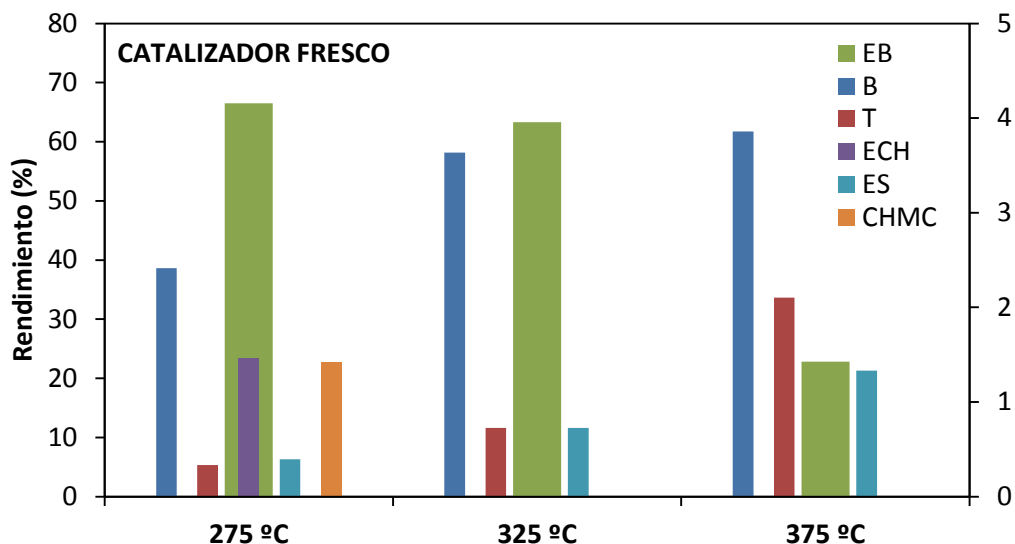


FIGURA 6.18: Rendimiento en función de la temperatura del catalizador fresco de Pt/Al₂O₃ a 5 bar. (representados; EB en el eje principal, B, T, ECH, ES y CHMC en el eje secundario)

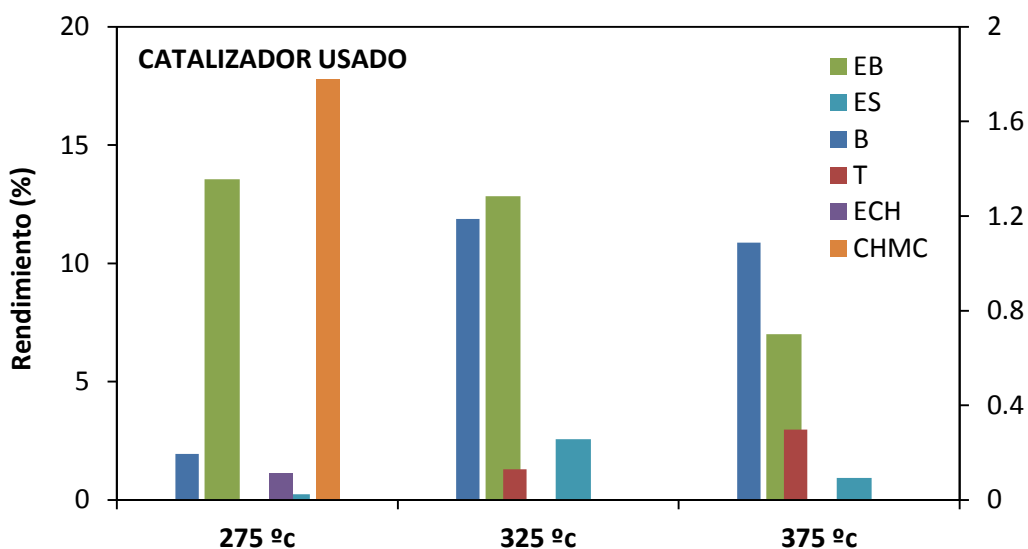


FIGURA 6.19: Rendimiento en función de la temperatura del catalizador usado de pt/al₂o₃ a 5 bar (representados; EB y ES en el eje principal, B, T, ECH y CHMC en el eje secundario)

Para el catalizador fresco, el producto mayoritario en los tres casos es el etilbenceno, y se observa que a medida que aumenta la temperatura el rendimiento de este producto (deseado) se hace menor. A 275 °C se forman etilciclohexano y ciclohexilmetilcetona, mientras que a 325 °C y 375 °C los productos generados al inicio de la reacción son benceno, tolueno y estireno, que aumentan su rendimiento al aumentar la temperatura. Este comportamiento es debido a la hidrogenación competitiva del grupo carbonilo y el grupo fenilo (Jiang y cols., 2012). A esta presión de operación, a temperaturas bajas se favorece la hidrogenación del grupo fenilo, que no se observa a mayor temperatura.

Respecto al catalizador usado, las formas hidrogenadas del anillo aromático del etilbenceno (etilciclohexano) y de la acetofenona (ciclohexilmetilcetona) siguen formándose únicamente a 275 °C. Con respecto al etilbenceno, es el producto que presenta un mayor rendimiento con para las 3 temperaturas ensayadas, siendo menor a la mayor temperatura, 375 °C.

Se han representado para las tres temperaturas de operación las curvas que describen la evolución de la selectividad en función de la conversión en la Figura 6.20, la Figura 6.21 y la Figura 6.22.

Estas curvas, permiten discutir el posible mecanismo de reacción en función de la temperatura de operación empleada.

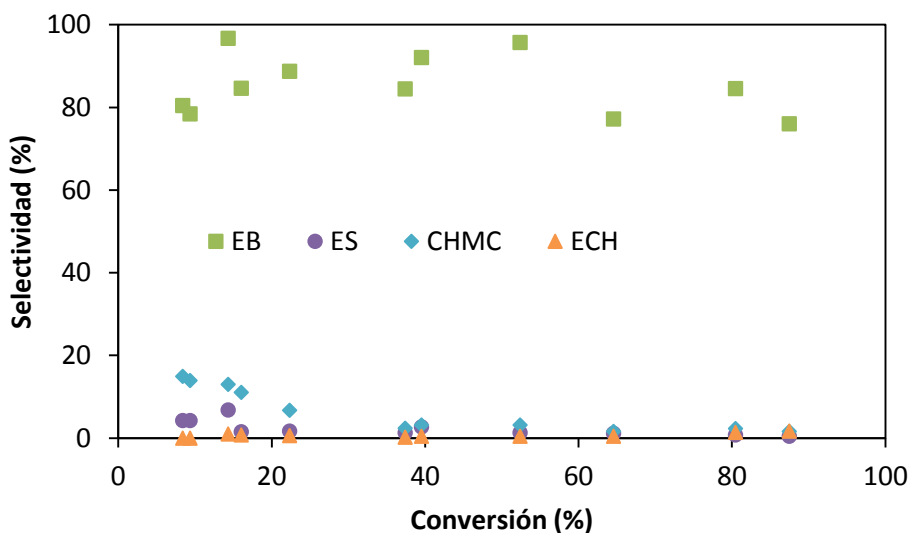


FIGURA 6.20: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a 275°C y 5 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, ECH = etilciclohexano y CHMC = ciclohexilmetilcetona)

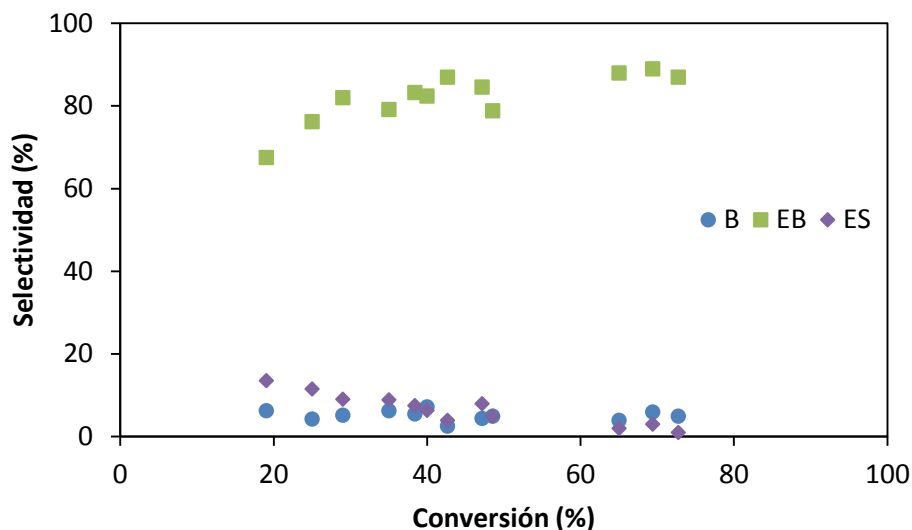


FIGURA 6.21: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a $325^\circ C$ y 5 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno y B = benceno)

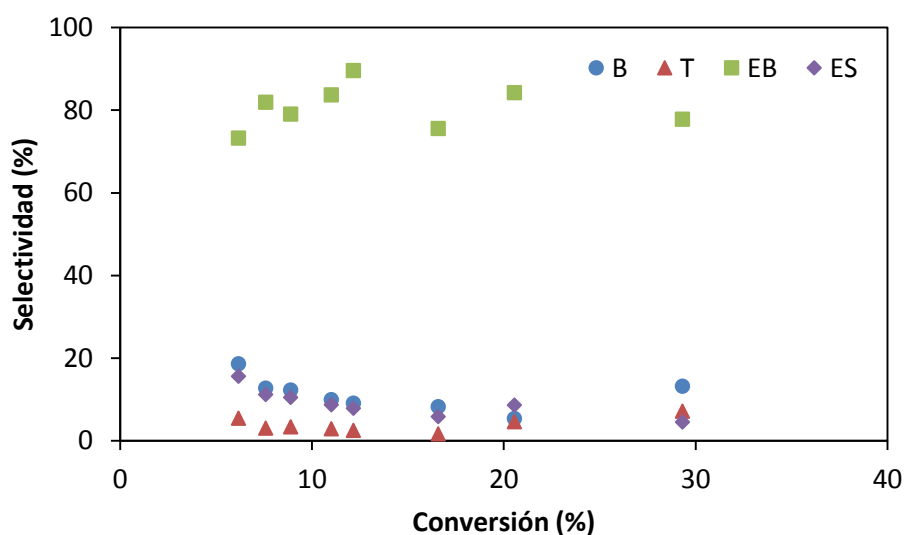


FIGURA 6.22: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a $375^\circ C$ y 5 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno)

Como ya se había comentado, a la menor temperatura $275^\circ C$, se observa como producto de reacción, ciclohexilmetilcetona, según la Figura 6.20, parece ser un producto de reacción primario, formado por la hidrogenación del anillo aromático de la acetofenona. Sin embargo, su selectividad disminuye para conversiones altas, lo que sugiere que otro producto se está formando a partir de la CHMC. Según, el mecanismo global de reacción de la acetofenona incluido en la Figura 6.23, el producto formado sería etilciclohexano.

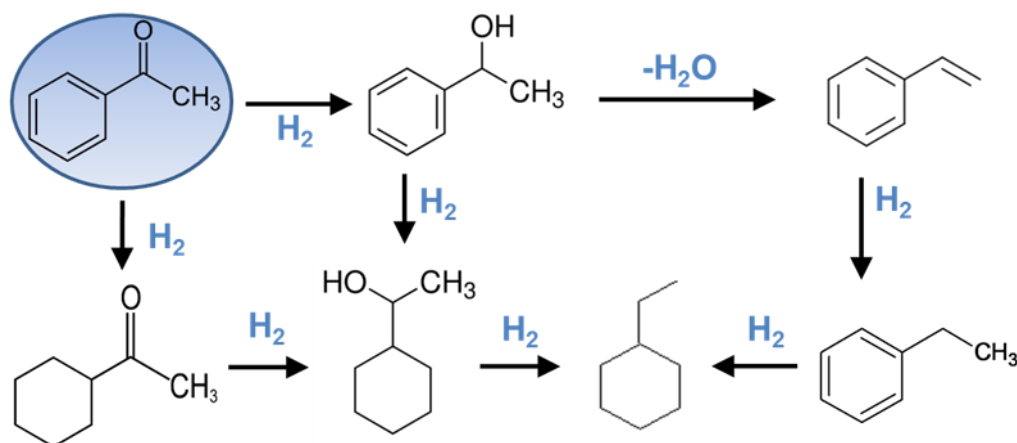


FIGURA 6.23: Mecanismo global de reacción de la HDO de acetofenona

A ninguna de las tres temperaturas de operación se obtiene 1-feniletanol, sin embargo, a la presión de 5 bar, el estireno, no resulta tan inestable como a las presiones de 10 y 15 bares estudiadas en el anterior apartado, y al menos una parte del etilbenceno obtenido se produce por hidrogenación del doble enlace C=C de este intermedio de reacción a las tres temperaturas de operación.

Además bajas temperaturas parecen no favorecer la formación de benceno, ya que este producto solamente se registra a 325°C y 375°C. El tolueno, sólo se obtiene a la mayor temperatura de operación.

Se podría comentar que:

- Un mayor rendimiento del producto deseado, EB, se produce a temperaturas más suaves, en este caso 275 °C. Además, a menores temperaturas la desactivación es menor, según las conclusiones extraídas de las curvas de desactivación, así como de la constante de desactivación K_d , que era menor para esta temperatura.
- La hidrogenación del anillo aromático, podría causar una desactivación más suave sobre el catalizador de platino, que la hidrogenación del grupo carbonilo.
- Al aumentar la temperatura de reacción la conversión disminuye, al contrario de lo que cabría esperar. Probablemente debido, a la mayor desactivación sufrida por el catalizador a mayores temperaturas de operación.

▪ **Caracterización de los catalizadores**

Se ha procedido, al igual que en los experimentos anteriores, a caracterizar los catalizadores empleados por fisorción con nitrógeno, y oxidación a temperatura programada.

Las isotermas de adsorción del catalizador fresco de y del usado obtenidas a 275°C y 375°C se muestran en la Figura 6.24 y en la Figura 6.25. La muestra de catalizador usado a la temperatura de 325°C no se caracterizó, debido a que se recuperó una cantidad de masa insuficiente.

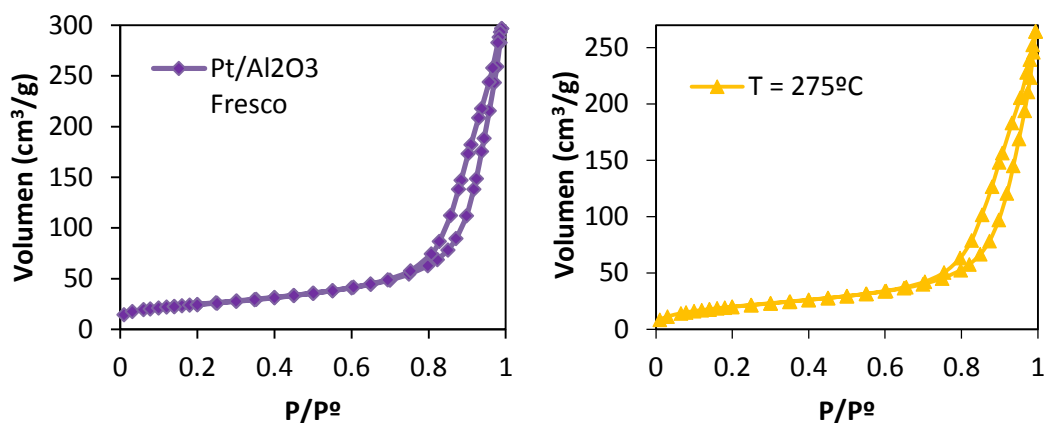


FIGURA 6.24: Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al₂O₃ con acetofenona a 5 bar y 275°C

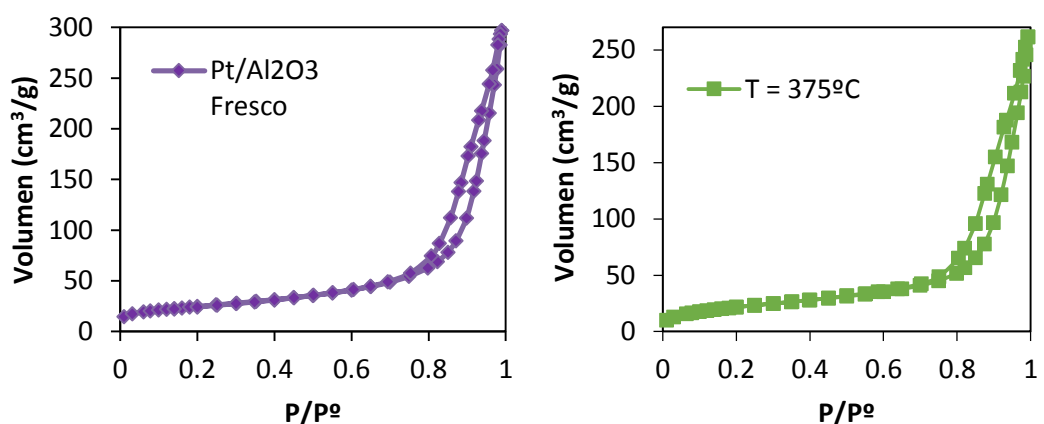


FIGURA 6.25: Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al₂O₃ con acetofenona a 5 bar y 375 °C

Las características texturales obtenidas se recogen en la Tabla 6.2.

TABLA 6.2: Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ usados (influencia de la temperatura a 5 bar) y fresco en la HDO de acetofenona

PARÁMETROS TEXTURALES	Pt/Al ₂ O ₃		
	Fresco	275 °C	375 °C
Área BET (m ² /g)	87	75	79
Volumen mesoporos (BJH, cm ³ /g)	0.46	0.41	0.41
Diámetro medio poro (Å)	174	175	168

Se observa que el área superficial descende respecto del catalizador fresco para las dos temperaturas de reacción. Se obtiene un valor a 275°C de 75 m²/g, menor que a 375°C (79 m²/g), aunque la diferencia entre ambos valores está en el margen de error de la medida. En cuanto al volumen de poros, a ambas temperaturas se reduce para los catalizadores usados, obteniéndose el mismo valor para las dos temperaturas.

Se aprecia que no hay relación entre la pérdida de actividad catalítica y la disminución del área superficial.

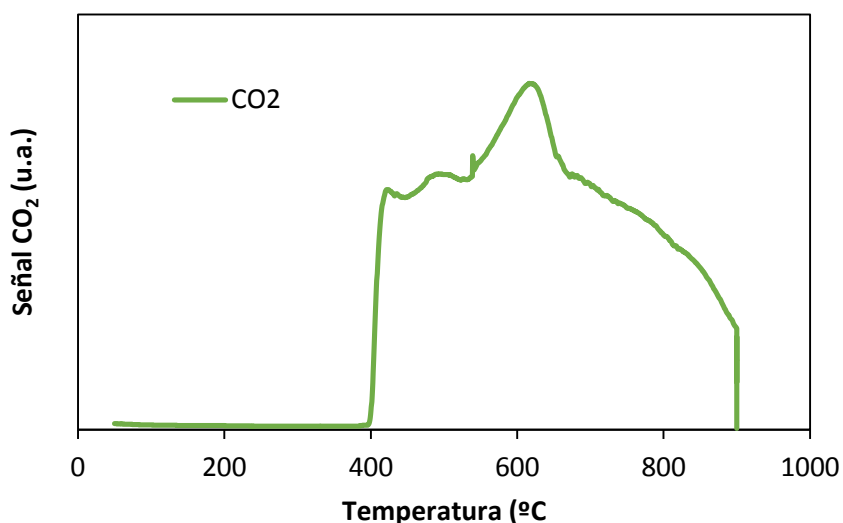


FIGURA 6.26: Perfil TPO del catalizador de Pt/Al₂O₃ usado a 5 bar y 275°C de acetofenona en *n*-heptano

Únicamente se ha realizado un ensayo TPO, para el catalizador usado a 275°C, monitorizando los perfiles de CO₂, mediante una rampa de temperatura de 5°C/min desde 50°C hasta 900°C. El perfil de emisión de CO₂ se muestra en la Figura 6.35. Se produce una emisión de CO₂, entre 400 y 900 °C, presentando un máximo a 600°C, lo que indica la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. La emisión de CO₂, contrasta con los resultados de desactivación, dónde se concretó a 275°C, era donde se observaba una menor pérdida de actividad catalítica. Aún así, la formación de coque tuvo lugar a 275°C. Además de CO₂ también se pudo comprobar mediante el análisis de TPO, la emisión de CO, siendo la señal de monóxido de carbono de más intensidad que la producida por el CO₂.

6.3.2. Influencia de la temperatura a 10 bar

La influencia de la temperatura en la actividad de los catalizadores de platino soportados sobre alúmina, con acetofenona en n-heptano, también se estudió a 10 bar, presión con la que se obtuvieron resultados más favorables en el apartado 6.2., a dos temperaturas de operación, 275°C y 375°C. Para todos los experimentos se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de acetofenona en n-heptano, con un caudal de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, para que la concentración de hidrogeno no varíe de forma apreciable durante la reacción. Como en el apartado 6.3.1., se ha reducido la masa de catalizador empleada a 0.1875 g, es decir, ¼ partes de la empleada en los primeros experimentos. Además en el reactor se sigue añadiendo vidrio, 0.56 g. Para facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 µm y el del vidrio entre 355 y 710 µm.

La duración de los ensayos de desactivación ha sido de 50 horas aproximadamente para todos los experimentos.

En la Figura 6.27 se representan los perfiles de conversión y selectividad de la reacción de HDO de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 10 bar y 275°C, apreciándose durante las primeras 20 horas un descenso pronunciado de la conversión, que se reduce desde casi el 90% hasta valores próximos al 40%. A partir de las 20 horas la pérdida de actividad del catalizador es muy suave, mostrando una meseta de estabilidad a partir de las 35 horas aproximadamente, hasta el final del experimento.

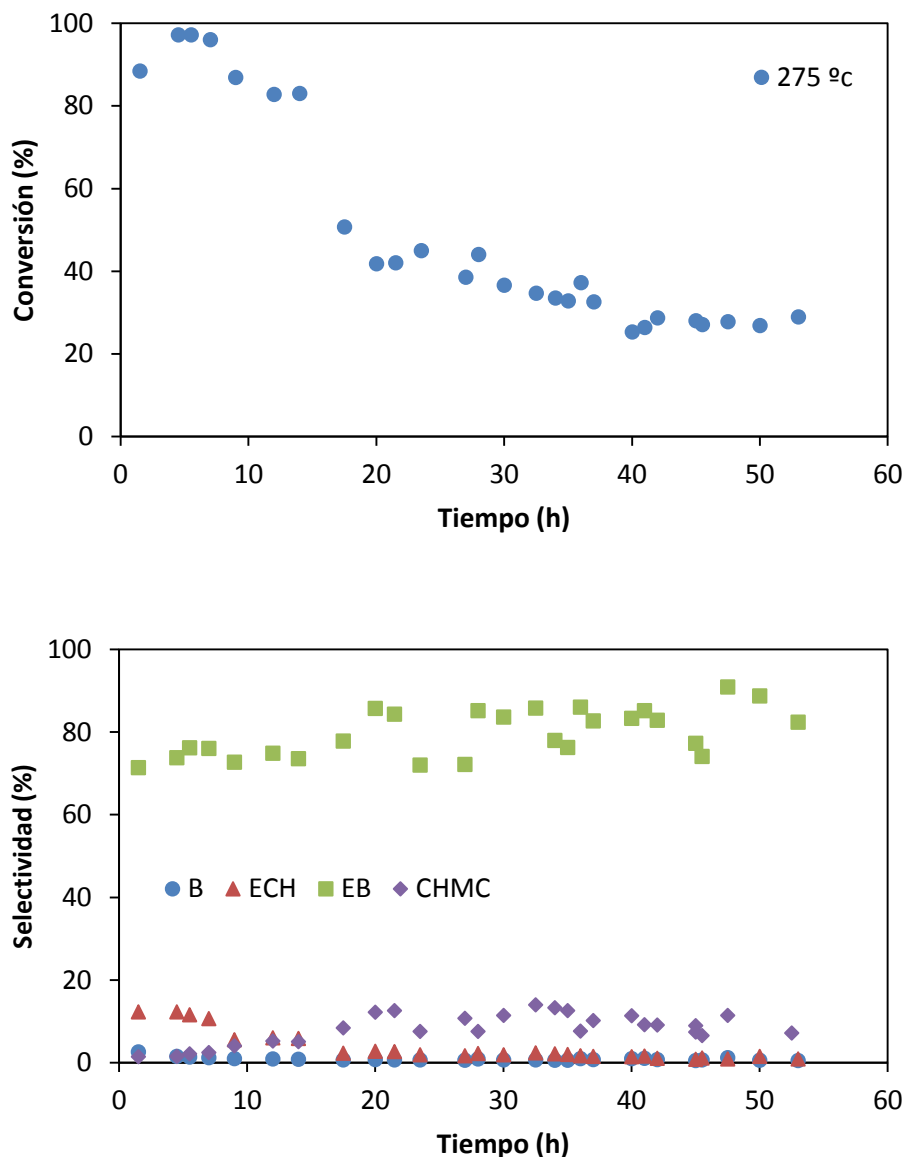


FIGURA 6.27: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 10 bar y $275^\circ C$ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, ECH = etilciclohexano, EB = etilbenceno, CHMC = ciclohexilmetilcetona)

En la segunda gráfica de la Figura 6.27, en la que se representa la selectividad hacia los productos de reacción, se pone de manifiesto que el etilbenceno sigue siendo el producto mayoritario, con conversiones mayores al 70% durante todo el ensayo. Además, a medida que transcurre el tiempo de reacción aumenta la selectividad del mismo.

En cuanto a los demás productos obtenidos, al igual que en el apartado 6.3.1., a la temperatura menor de operación, $275^\circ C$, se obtuvieron etilciclohexano (ECH) y ciclohexilmetilcetona (CHMC), productos obtenidos por hidrogenación del grupo fenilo del

etilbenceno y la acetofenona respectivamente. En este caso tanto el etilciclohexano como el benceno tienen selectividades muy bajas, mientras que la selectividad de ciclohexilmetilcetona aumenta con el tiempo de reacción hacia valores cercanos al 15%.

El segundo experimento a 10 bar se realizó a 375°C. En la Figura 6.28 puede observarse que durante las primeras 10 horas de reacción la conversión del catalizador de platino desciende de forma pronunciada, para luego permanecer estable en valores próximos al 40% hasta el final del experimento.

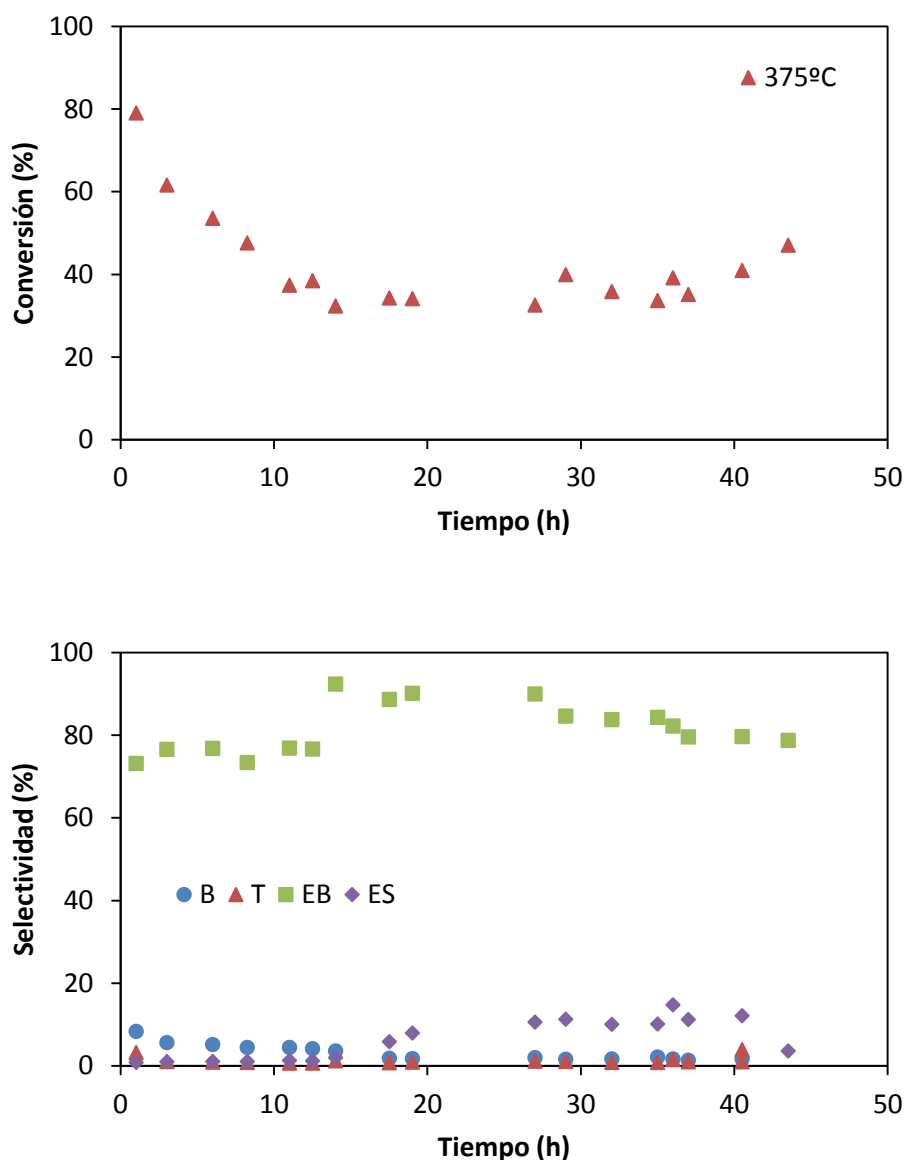


FIGURA 6.28: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

En cuanto a la selectividad hacia los productos de reacción, se obtuvieron, benceno, tolueno, etilbenceno y estireno, siendo el etilbenceno el producto mayoritario, con selectividades mayores del 70%, que aumentan gradualmente. El estireno también aumentó a partir de las 10 horas de reacción. En cuanto al benceno y tolueno, las selectividades hacia ambos fueron muy bajas durante todo el tiempo de reacción.

Si se comparan los resultados para las dos temperaturas ensayadas, Figura 6.29, se observa que durante las primeras 15 horas aproximadamente para ambas curvas se produce un descenso considerable de la actividad, y que después la conversión permanece estable con el tiempo en valores similares en los dos casos, entre el 35-40%, hasta las 40 horas de reacción. A partir de las 40 horas, la conversión a 375°C es ligeramente superior. Estos resultados permiten realizar estudios cinéticos en estas condiciones, debido a la meseta de estabilidad catalítica observada para ambas temperaturas.

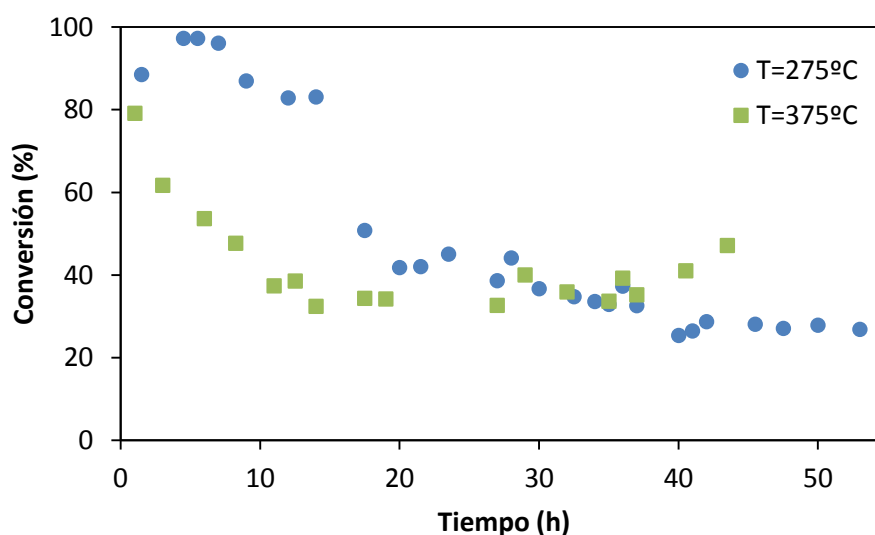


FIGURA 6.29: Influencia de la temperatura sobre la conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 10 bar

Para realizar una comparación de los productos obtenidos en los dos estudios realizados, se ha hecho una representación del rendimiento hacia los productos de reacción para las dos temperaturas, tanto para el catalizador fresco (Figura 6.30), como para el usado (Figura 6.31). En ambas gráficas, los productos minoritarios se representan en el eje secundario, mientras que el etilbenceno lo hace en el eje principal (eje de la izquierda).

Al inicio de la reacción, Figura 6.30, el producto mayoritario como ya se ha comentado es el etilbenceno para las dos temperaturas, aunque es algo mayor para 375°C. A baja temperatura

se favorece la hidrogenación del grupo fenilo, la cual no es observable a 375°C, para la que no se obtiene ni etilciclohexano ni ciclohexilmetilcetona. Por otro lado, tampoco se observa a 275°C formación de estireno, producto intermedio entre el alcohol hidrogenado no observado en ningún caso (feniletanol) y el etilbenceno. El benceno, obtenido para ambas temperaturas, aumenta su rendimiento al aumentar la temperatura.

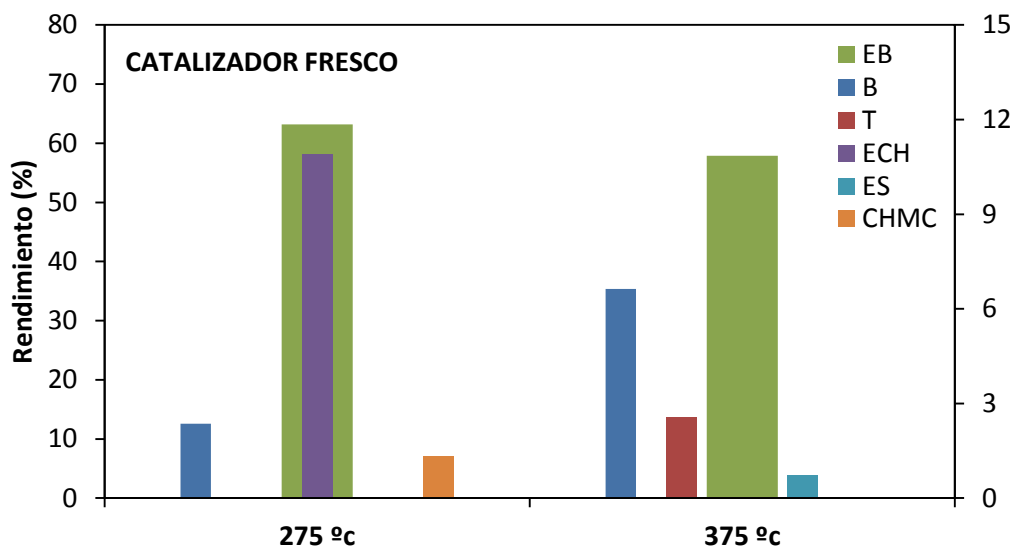


FIGURA 6.30: Rendimiento en función de la temperatura del catalizador fresco de Pt/Al₂O₃ a 10 bar (representados; EB en el eje principal, B, T, ECH, ES y CHMC en el eje secundario)

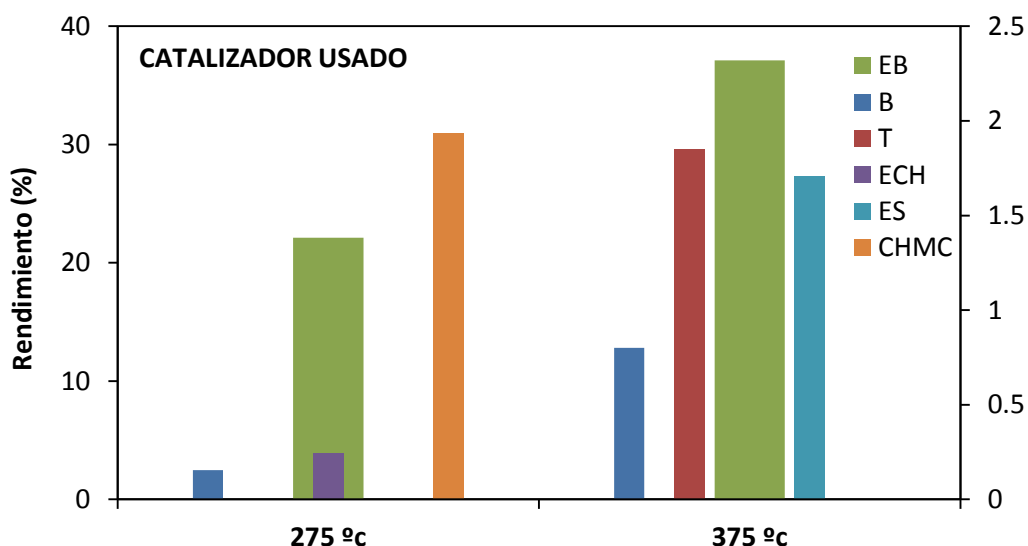


FIGURA 6.31: Rendimiento en función de la temperatura del catalizador usado de Pt/Al₂O₃ a 10 bar (representados; EB en el eje principal, B, T, ECH, ES y CHMC en el eje secundario)

Los productos obtenidos para ambas temperaturas son los mismos al inicio y al final de la reacción, no obteniéndose nuevos productos a ninguna temperatura con el transcurso de la reacción. En la Figura 6.31, se aprecia cómo, al contrario que sucedía para el catalizador fresco, el rendimiento hacia etilbenceno aumenta a mayor temperatura. Así a 275°C el rendimiento de EB es del 22%, mientras que a 375°C es del 37%. Esta diferencia puede estar relacionada con la mayor conversión observada a 375°C al final del experimento, frente a la observada a 275°C.

En la Figura 6.32 y Figura 6.33 se representan las curvas de selectividad conversión para las dos temperaturas estudiadas, 275°C y 375°C a 10 bar de presión.

A la menor temperatura, 275 °C, se favorece la hidrogenación del anillo bencénico, obteniéndose ciclohexilmetilcetona y etilciclohexano. La CHMC según la forma de la curva representada en la Figura 6.32, se corresponde con un producto de reacción primario, cuya selectividad desciende a altas conversiones, por lo que otro producto de reacción se forma a partir de la CHMC, en este caso, este producto de reacción sería el ECH, ya que se formaría por hidrogenación directa del grupo carbonilo de la CHMC. El EB, es un producto de reacción primario, formado por hidrogenación directa del grupo carbonilo de la acetofenona, ya que no se observa estireno, como producto intermedio de reacción, además a altas conversiones la selectividad del EB desciende ligeramente, lo que podría estar justificado por la formación de benceno o de etilciclohexano, que también se puede producir al hidrogenar el grupo fenilo del EB.

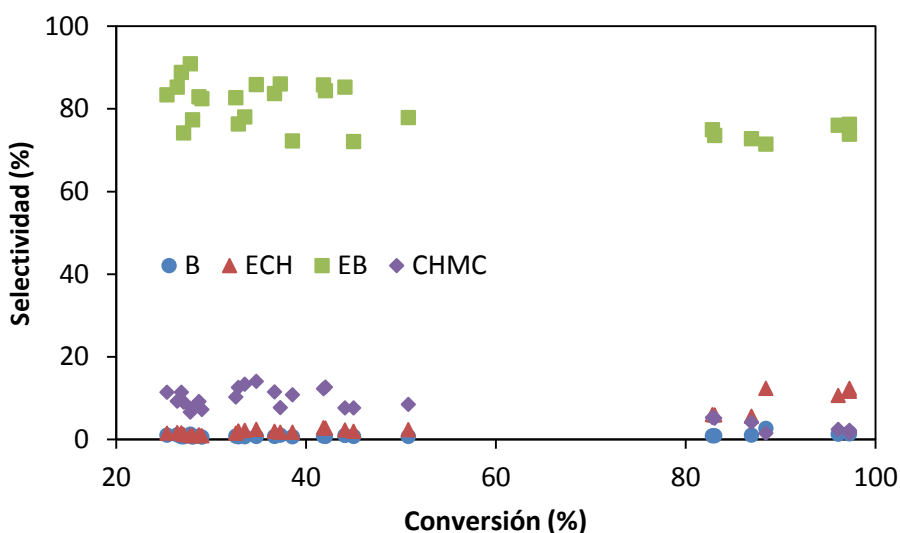


FIGURA 6.32: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a 275°C y 10 bar (EB = etilbenceno, B = benceno, ECH = etilciclohexano y CHMC = ciclohexilmetilcetona)

A la temperatura de 375°C, Figura 6.33, se observa, al igual que a la presión de 5 bar, que a altas temperaturas la reacción no es selectiva hacia la formación de ECH y CHMC. Por tanto, altas temperaturas favorecen únicamente la hidrogenación del grupo carbonilo, sin haber competencia por la hidrogenación del anillo aromático. Los productos obtenidos a 375°C, discrepan de los obtenidos para la misma reacción a 10 bar a una temperatura de 325°C, donde no se observó la formación de estireno. Por tanto, a mayor temperatura para favorecerse de nuevo la formación de este intermedio de reacción, que sería un producto primario de reacción, cuya selectividad disminuye a altas conversiones debido a la formación de etilbenceno. El benceno y tolueno, serían productos finales de reacción, formados por descomposición del etilbenceno muy probablemente.

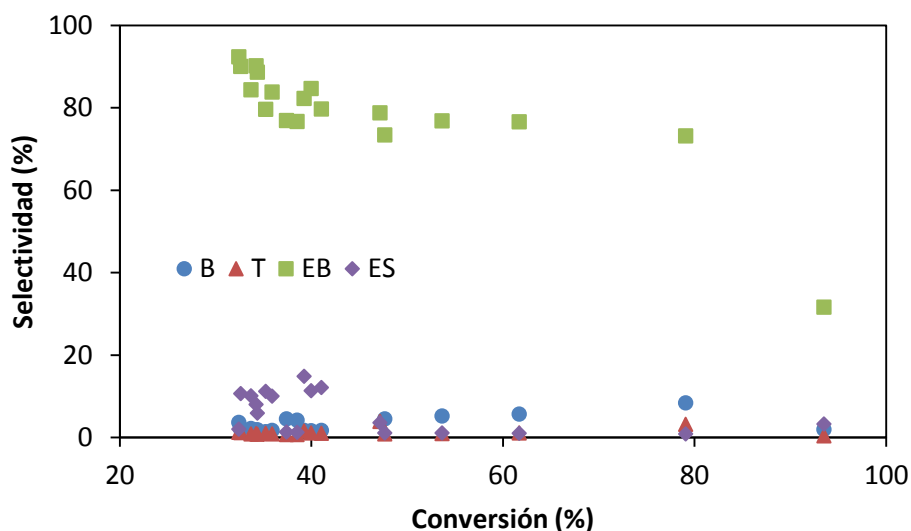


FIGURA 6.33: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al_2O_3 a 375°C y 10 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno)

Por tanto se podría comentar según los resultados expuestos que:

- Se debe favorecer la reacción de HDO con acetofenona en n-heptano y catalizadores de platino a conversiones más altas, que permitan un mayor rendimiento del producto deseado de reacción, etilbenceno.
- Aumentar la presión de 5 a 10 bar, supuso de nuevo, al igual que se había confirmado en el apartado 6.2. una mejora en la actividad del catalizador.
- La variación de la temperatura de reacción, en este caso, no supuso una mejora sustancial sobre la actividad catalítica.

- Al aumentar la temperatura hasta 375°C se favorece únicamente la hidrogenación del grupo carbonilo, lo que hace más interesantes los productos de reacción finales, ya que su índice de octano es mayor, y además se obtienen únicamente productos libres de oxígeno.
- Caracterización de catalizadores

Tras el estudio de la influencia de la temperatura es interesante caracterizar los catalizadores empleados.

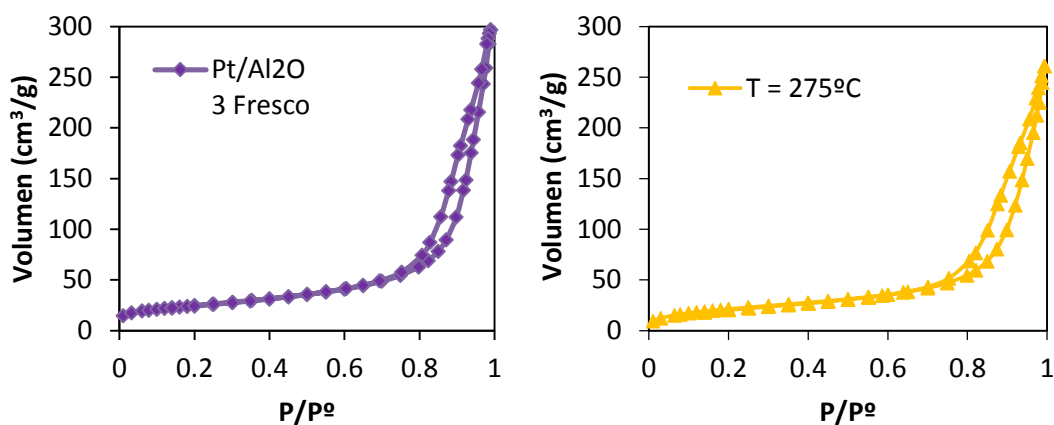


FIGURA 6.34: *Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al₂O₃ con acetofenona a 10 bar y 275°C*

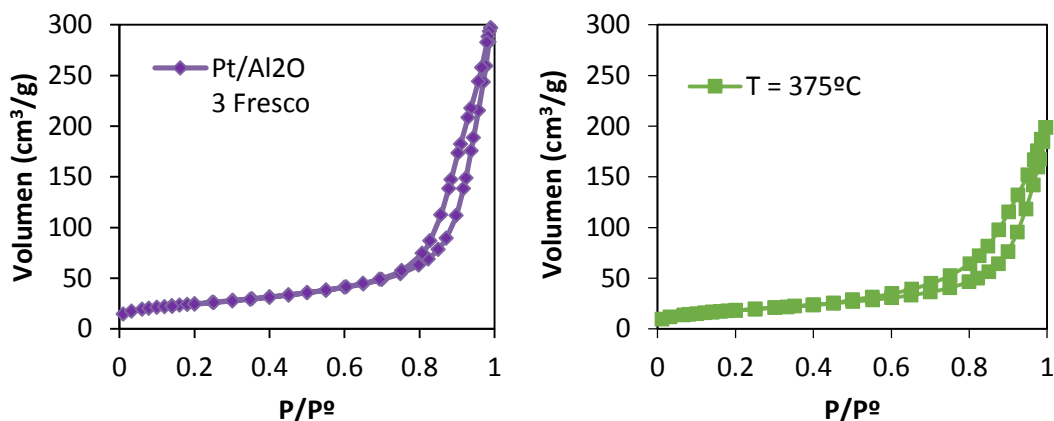


FIGURA 6.35: *Isotermas de adsorción del catalizador fresco y usado de Pt/Al₂O₃ con acetofenona a 10 bar 375 °C*

Así se han sometido los catalizadores de platino usados a un análisis de fisiorción con nitrógeno, obteniéndose las isothermas de adsorción para las dos temperaturas ensayadas, que se representan junto con la isoterma del correspondiente catalizador fresco en la Figura 6.34 para la temperatura de 275°C y en la Figura 6.35 para 375°C.

Este tipo de isothermas son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, es decir, corresponden a sólidos mesoporosos.

Las características texturales más importantes medidas se recogen en la Tabla 6.3.

TABLA 6.3: Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ usados (influencia de la temperatura a 10 bar) y fresco en la HDO de acetofenona

PARÁMETROS TEXTURALES	Pt/Al ₂ O ₃		
	Fresco	275 °C	375 °C
Área BET (m ² /g)	87	78	66
Volumen mesoporos (BJH, cm ³ /g)	0.46	0.40	0.31
Diámetro medio poro (A ^o)	174	167	142

Se observa que el área superficial, volumen de poros y diámetro medio de poro disminuyen más a la temperatura mayor, 375°C.

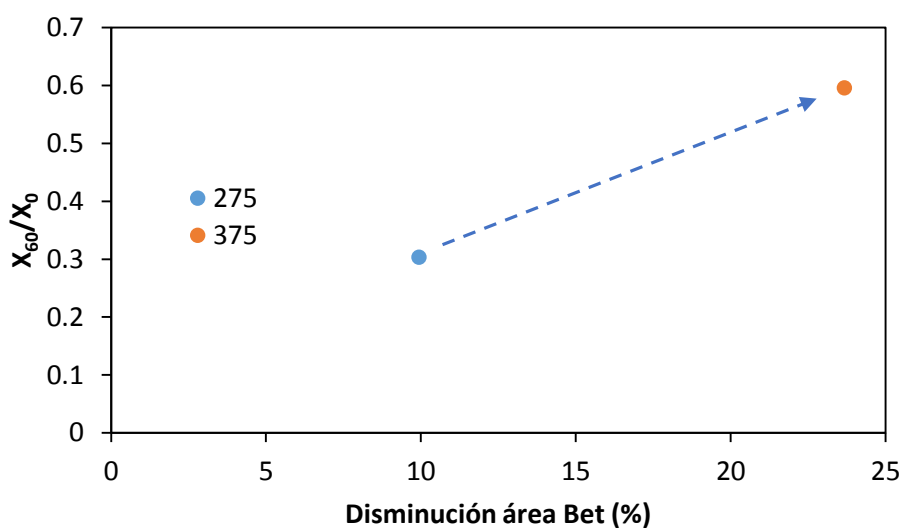


FIGURA 6.36: Gráfica de relación de X₆₀/X₀ frente a la disminución de área Bet del Pt a 10 bar, influencia de la temperatura

Se ha representado también la relación entre la conversión obtenida a las 60 horas de reacción y la conversión inicial, X_{60}/X_0 , y la disminución del área BET (%) de los catalizadores usados, Figura 6.36. Se observa que no hay relación entre la pérdida de área superficial y la caída de conversión.

6.4. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR

En este apartado se ha estudiado el efecto de un tratamiento previo del catalizador de platino/alúmina antes de su uso en la reacción de HDO. Aunque los catalizadores comerciales ya se suministran reducidos, a continuación se estudiará el efecto de un pretratamiento con hidrógeno “*in situ*” sobre la conversión.

Se estudia la HDO de acetofenona en n-heptano a 10 bar y 375°C (Figura 6.28), condiciones favorables para la reacción según se ha visto en el apartado 6.3.2. La masa de catalizador empleada será la misma, 0.1875 g, diluida con vidrio, 0.56 g. Para facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 355 y 710 μm . Se alimentará también al reactor una disolución 1 mol/L de acetofenona en n-heptano, con un caudal de operación de 0.5 mL/min, hasta las 21 horas, y posteriormente este se aumentará a 1 ml/min hasta el final del ensayo. Esta variación en el flujo, como se explicará a continuación, se ha hecho para obtener conversiones menores durante la reacción y poder comprobar la estabilidad del catalizador. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, para que la concentración de hidrogeno no varíe de forma apreciable durante la reacción.

Para realizar el pretratamiento sobre el catalizador de platino, se seguirá el procedimiento experimental habitual, pero en este caso, una vez cargado el catalizador en el reactor, colocado en el equipo de trabajo, y alcanzadas las condiciones de presión y temperatura de la reacción, se hará pasar durante 8 horas el mismo flujo de hidrógeno con el que se operará, sin alimentar la disolución líquida durante estas 8 horas. La duración de la reacción, incluido el pretratamiento, ha sido de aproximadamente 50 horas.

En la Figura 6.37 se recogen los datos de conversión y selectividad obtenidos. Se aprecia que durante las primeras 21 horas los valores obtenidos de conversión son muy estables y muy altos, mayores del 90%, por lo que se decidió disminuir el tiempo espacial para lograr conversiones más bajas y poder comprobar la estabilidad del catalizador tras el pretratamiento. Así, a partir de las 21 horas se aumentó el caudal de entrada de la disolución líquida de acetofenona en n-

heptano hasta 1 ml/min, con lo que la conversión bajó hasta alrededor del 70%, mostrando igualmente una meseta estable hasta el final del ensayo.

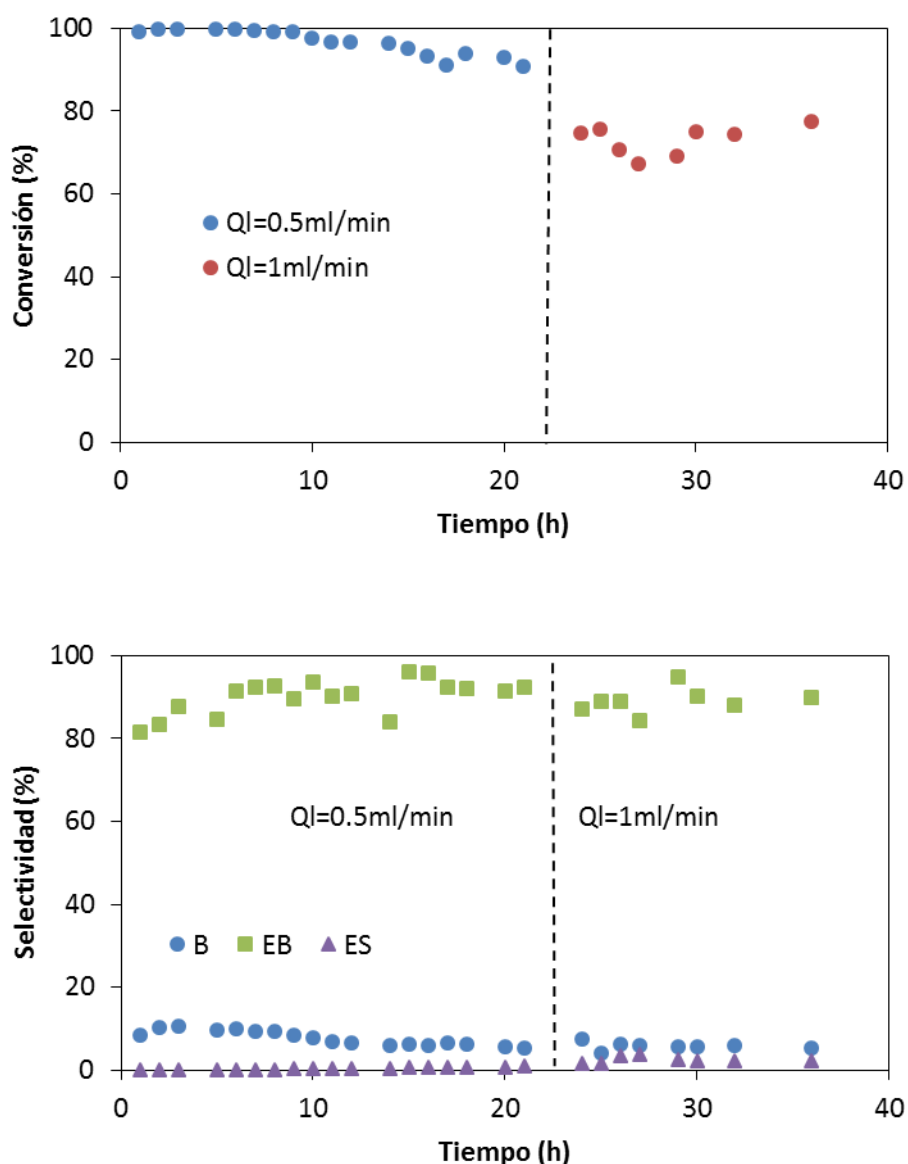


FIGURA 6.37: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 10 bar y $375^\circ C$ más pretratamiento con H_2 de 8 horas y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

En cuanto a los productos de reacción formados, aunque en la Figura 6.37 únicamente estén representados benceno, etilbenceno y estireno, también se observó en el GC-FID la formación de tolueno, aunque con selectividad en todo caso menor del 0.5% y por eso no se ha incluido en dicha representación. La gráfica también se encuentra dividida en dos secciones, para diferenciar el diferente caudal de disolución bombeado durante el experimento. No se aprecian diferencias

significativas en las selectividades al variar el tiempo espacial, quizás lo más notable es un ligero aumento en la formación de estireno a partir de las 21 horas de reacción. El etilbenceno sigue siendo el producto mayoritario formado con selectividades mayores al 80% durante todo el experimento.

En la Figura 6.38 se comparan los resultados de conversión obtenidos con y sin pretratamiento del catalizador (Figura 6.28). Los puntos con pretratamiento rodeados son los que corresponden a un caudal de 1 ml/min. Los resultados ponen de manifiesto el catalizador de platino soportado sobre alúmina con pretratamiento muestra estabilidad como el sin tratar, pero con valores de conversión más altos, operando a tiempo espacial menor.

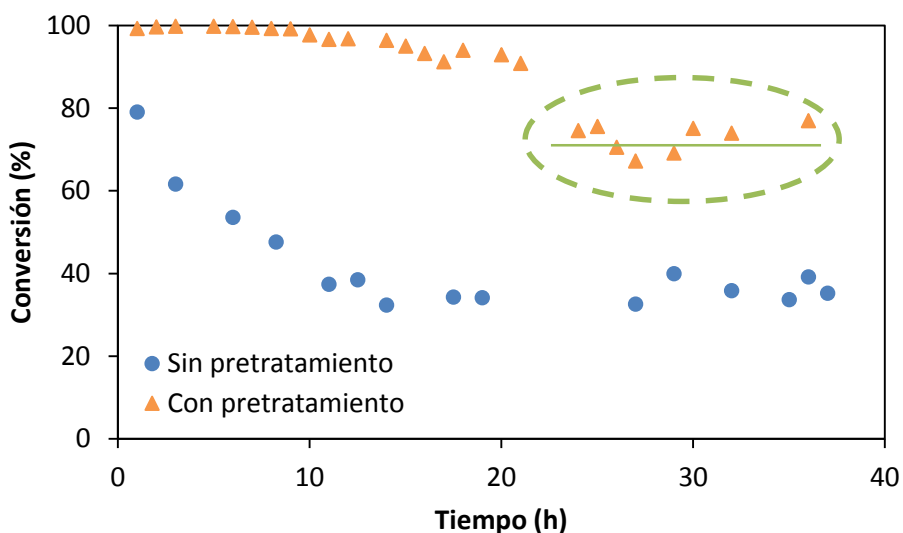


FIGURA 6.38: Influencia del pretratamiento del catalizador Pt/Al₂O₃ sobre la conversión de acetofenona a 10 bar y 375°C

Después de realizar el experimento incluido en la Figura 6.37 y antes de sacar el catalizador del reactor se decidió comprobar el efecto de la corriente de H₂ sobre el catalizador a posteriori. Es decir, se decidió comprobar si un post-tratamiento con H₂ sobre el catalizador de platino aumentaría de nuevo la actividad del catalizador, recuperando así la conversión perdida por el mismo durante la reacción. Se apagó por tanto a partir de las 43.5 horas la bomba de HPLC de la disolución de acetofenona, y se mantuvo el flujo de H₂ en las condiciones de reacción, 10 bar y 375°C durante 14 horas. Posteriormente se comenzó de nuevo a introducir al reactor la disolución de 1 mol/l de acetofenona en n-heptano, y se recogieron diversas muestras hasta las 74 horas aproximadamente.

En la Figura 6.39, se recogen los datos obtenidos, tanto antes como después de las 14 horas en las que se mantuvo únicamente el flujo de hidrógeno. Se puede apreciar como después de la etapa de tratamiento del catalizador con H_2 la conversión obtenida es más alta, alcanzándose valores muy cercanos al 100% hasta el final de la reacción.

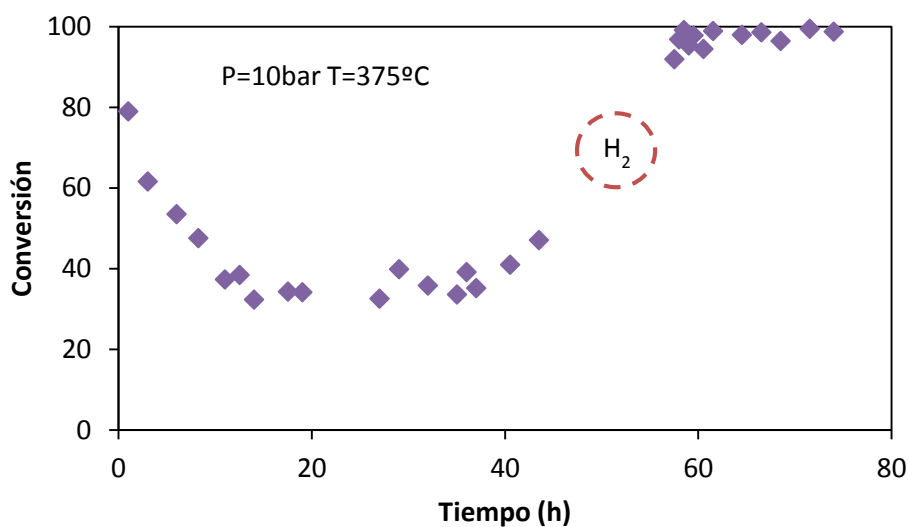


FIGURA 6.39: Influencia del postratamiento con H_2 del catalizador Pt/Al_2O_3 sobre la conversión de acetofenona a 10 bar y 375°C

Por tanto, se pueden hacer las siguientes afirmaciones:

- El catalizador de Pt/Al_2O_3 mejora su actividad siendo sometido a un tratamiento previo a la reacción “*in situ*” con una corriente de H_2 durante 8 horas a 10 bar y 375°C.
- Tras la reacción, el catalizador de Pt/Al_2O_3 puede recuperar la actividad perdida durante la reacción sometiéndolo a un tratamiento de limpieza bajo las mismas condiciones de operación con una corriente de H_2 durante 14 horas.

Existen diversas causas, que pueden justificar la recuperación de la actividad perdida por el catalizador tras la reacción, mediante un post-tratamiento “*in-situ*” con hidrógeno a alta temperatura. Podría haber algún producto de reacción, por ejemplo el agua, que desactive el catalizador. Así, un tratamiento a alta temperatura desorbería esa agua, y el catalizador recuperaría su actividad catalítica inicial. También podría haber algún tipo de gasificación de los

depósitos carbonosos, que al someter al catalizador a alta temperatura se quemarían y el catalizador recuperaría también así su actividad inicial.

Lo que se puede asegurar es que no hay sinterización de la fase activa, ya que en caso de que la hubiera, el tratar el catalizador con una corriente de hidrógeno a alta temperatura no arreglaría la desactivación, y el catalizador no recuperaría su actividad catalítica inicial.

6.5. INFLUENCIA DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO

Se ha realizado un estudio de la influencia del flujo de hidrógeno en la desactivación del catalizador, realizando dos experimentos de desactivación, uno con un exceso de hidrógeno de 22.5 veces la cantidad estequiométrica necesaria, y un segundo ensayo con un exceso de hidrógeno la mitad que el primero. Ambos experimentos se realizaron a una presión de 10 bar y una temperatura de 375°C, siendo la disolución de acetofenona en n-heptano de la misma concentración que en el resto de estudios anteriores, 1 mol/L. En este caso el caudal de operación será de 1 ml/min.

La masa de catalizador empleada se redujo con respecto a los anteriores ensayos, donde se utilizaban 0.1875g de catalizador, en este caso se emplearán 0.1 g, con el fin de trabajar en valores de conversión más bajos que permitan determinar más claramente si existe o no desactivación. El catalizador también se ha diluido con vidrio, y para facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 355 y 710 μm .

En ambos ensayos se realizó un pretratamiento del catalizador con H_2 "in situ" durante 8 horas, dado que en el apartado 6.4. se ha comprobado la eficacia del mismo sobre la actividad del catalizador. La duración de los experimentos ha sido de algo menos de 20 horas en el primer caso y de 30 horas en el segundo, sin contar en ambos casos las 8 horas de pretratamiento previas a la reacción.

En la Figura 6.40 se representan las curvas de conversión y selectividad obtenidas para el experimento con exceso de H_2 del 11.25%. Se aprecia como durante las primeras 10 horas de reacción la actividad disminuye de forma drástica, sin embargo, a partir de ese momento el catalizador presenta una meseta de estabilidad, con valores de conversión de aproximadamente el 30%.

Por otro lado, los productos de reacción obtenidos fueron benceno, etilbenceno, estireno y tolueno, aunque la selectividad para este último, salvo al inicio de la reacción, fue muy baja durante todo el ensayo, cercana al 0%, por lo que no se ha incluido en la Figura 6.40. La selectividad hacia el etilbenceno, producto mayoritario, desciende suavemente durante las primeras 10 horas de reacción, del mismo modo que lo hace la conversión, posteriormente se mantiene aproximadamente estable en valores alrededor del 70%. El estireno tiende a aumentar según avanza el tiempo de reacción, alcanzando un valor final de poco más del 8%.

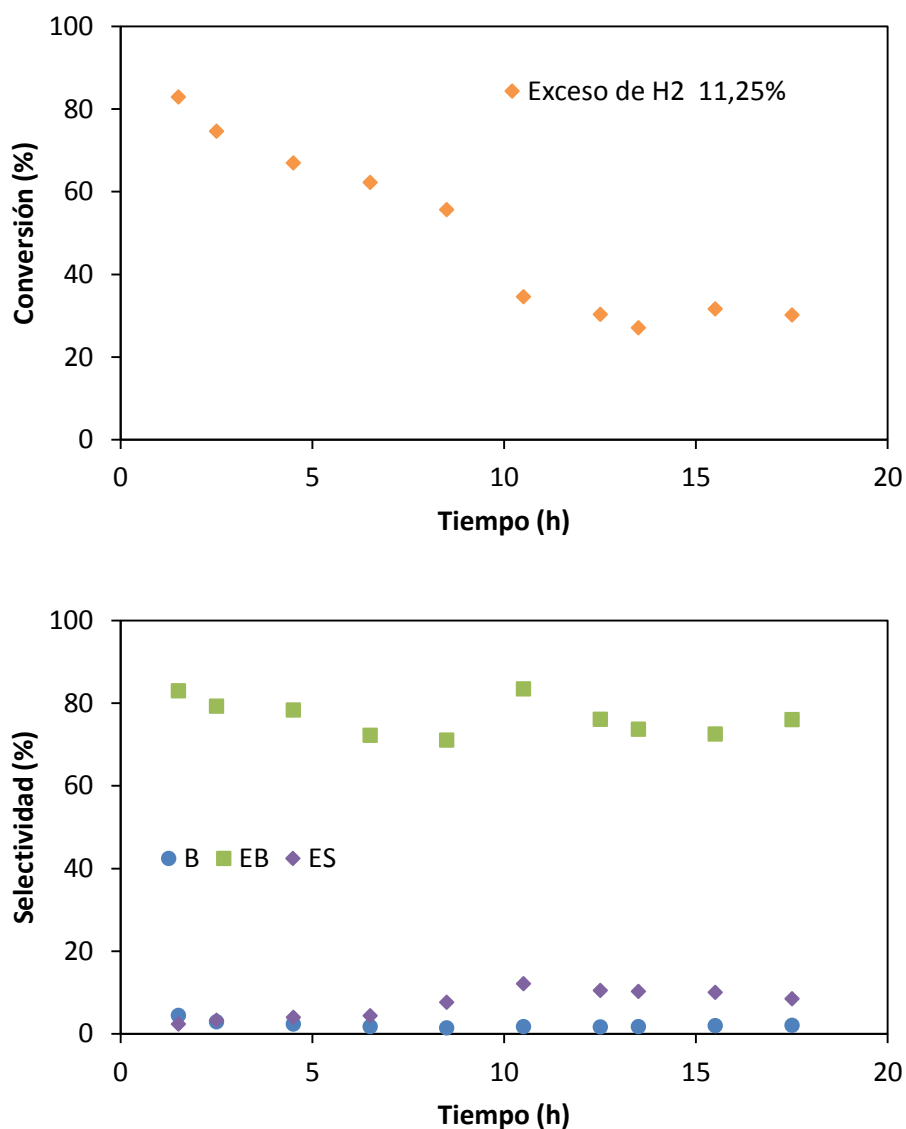


FIGURA 6.40: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 10 bar y 375°C con exceso del 11.25% de H₂ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

Los resultados del ensayo realizado con un exceso de H₂ del 22.5% se representan en la Figura 6.41, donde se puede ver como se produce una gran desactivación del catalizador durante las primeras 10-12 horas, y posteriormente la conversión estabiliza hasta el final del experimento, con valores de aproximadamente el 40%.

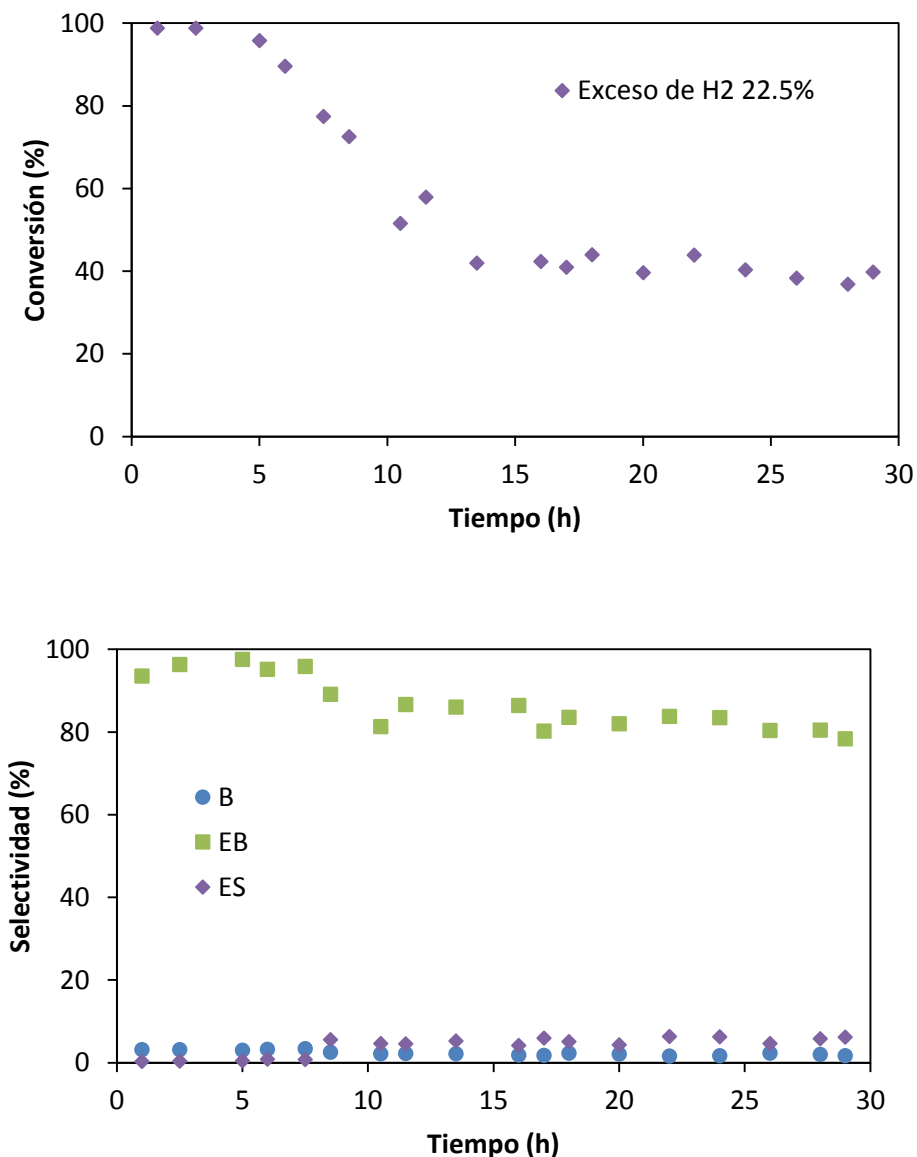


FIGURA 6.41: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 10 bar y 375°C con exceso del 22.5% de H₂ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

Al igual que para el experimento con exceso de H₂ del 11.25%, también se observa la formación de tolueno, pero tan escasa, que no se ha incluido en la Figura 6.41. El etilbenceno presenta durante las primeras 10 horas una selectividad cercana al 100%, para posteriormente

descender y mantenerse estable en valores del 80%. El benceno va disminuyendo su selectividad al aumentar el tiempo de reacción, y el estireno va aumentando.

En la Figura 6.42 se comparan los resultados a ambos caudales de hidrógeno. Para ambas curvas se aprecia una tendencia similar, durante las primeras 10 horas sufren una pérdida de actividad bastante pronunciada y posteriormente adquieren una cierta estabilidad con el tiempo de reacción. El efecto de la disminución en el caudal de hidrógeno es análogo al de disminuir la presión de operación (apartado 6.2.), puesto que en ambos casos se disminuye la presión parcial de hidrógeno, lo que hace al catalizador menos estable.

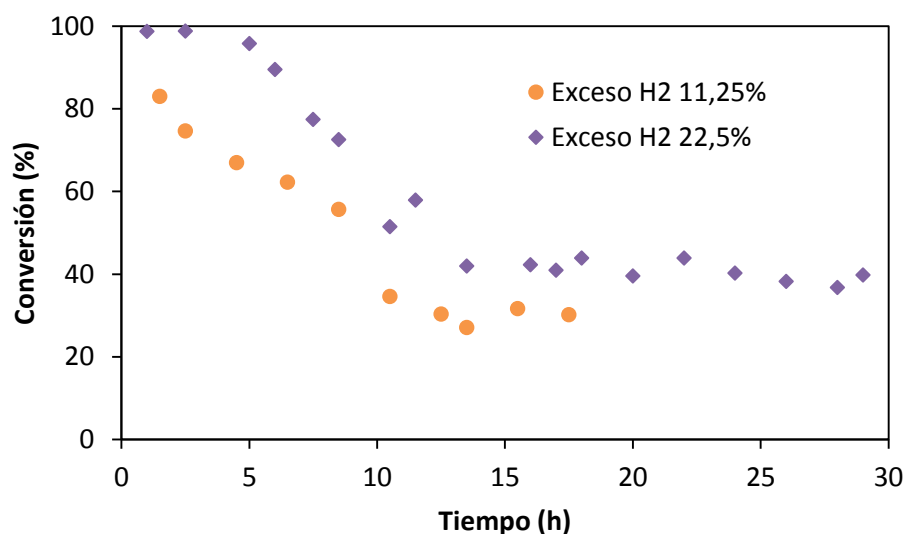


FIGURA 6.42: Influencia del caudal de H_2 sobre el catalizador de Pt/Al_2O_3 a 10 bar y $375^\circ C$

Para realizar una comparación entre los productos obtenidos en cada estudio y sus selectividades al inicio y final de la reacción, se ha calculado el rendimiento de cada producto formado en cada experimento y se han representado en la Figura 6.43 para el catalizador fresco y Figura 6.44 para el usado.

En la Figura 6.43 se aprecia como al inicio de la reacción, el rendimiento de etilbenceno es mayor al trabajar con mayor caudal de hidrógeno, aumentando éste de un 69% a un 92%. El estireno sin embargo disminuye su rendimiento al aumentar el caudal de hidrógeno, o dicho de otra forma, cuando aumenta el rendimiento del etilbenceno disminuye el de estireno. La formación de benceno es mayor para un exceso de hidrógeno menor, y el tolueno es muy similar en ambos casos. Como cabría esperar, al disminuir la concentración de hidrógeno, aumenta la

selectividad hacia los compuestos insaturados o hacia los productos resultantes de la ruptura de enlaces carbono-carbono.

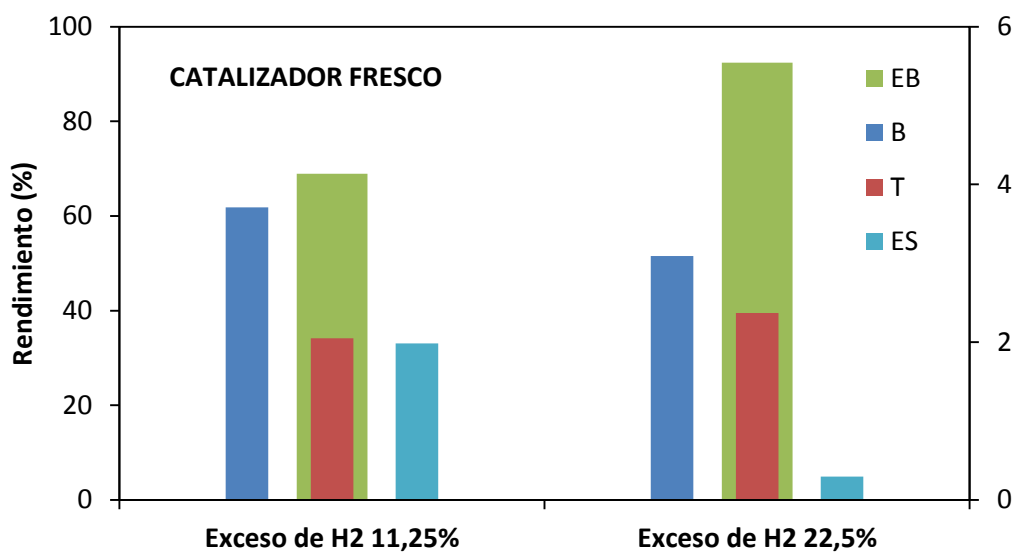


FIGURA 6.43: Influencia del caudal de hidrógeno sobre el rendimiento del catalizador fresco de Pt/Al_2O_3 a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario)

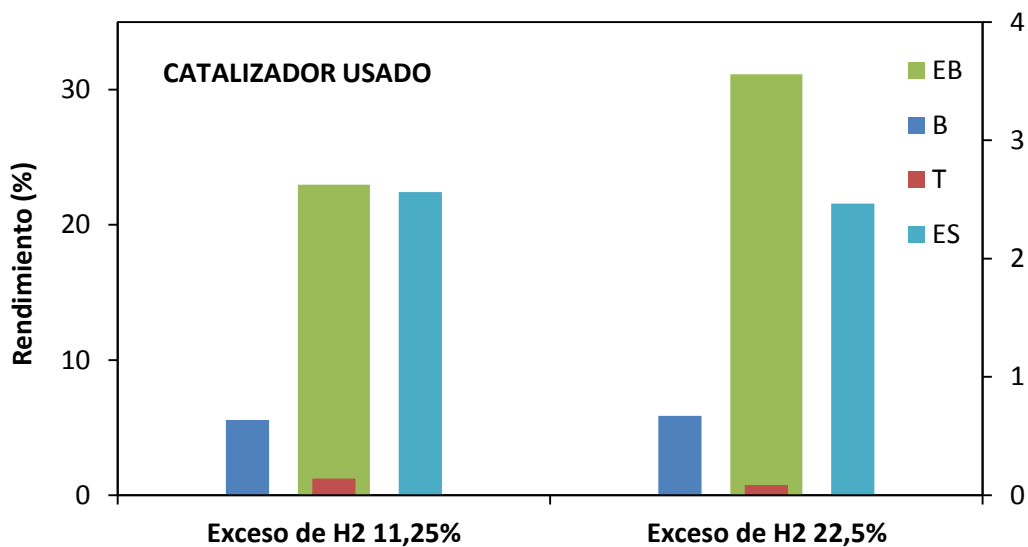


FIGURA 6.44: Influencia del caudal de hidrógeno sobre el rendimiento del catalizador usado de Pt/Al_2O_3 a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario)

Al final de la reacción se aprecia que el rendimiento de tolueno es muy bajo, menor del 0.5%. Entre los rendimiento de benceno y estireno no existen muchas diferencias al emplear uno u

otro exceso de hidrógeno, y para el producto deseado de reacción, el etilbenceno, el rendimiento es mayor a mayor caudal de hidrógeno.

Se representan también las curvas de selectividad de los distintos productos de reacción en función de la conversión, para los dos caudales de hidrógeno, 11.25% Figura 6.45 y 22.5% Figura 6.46.

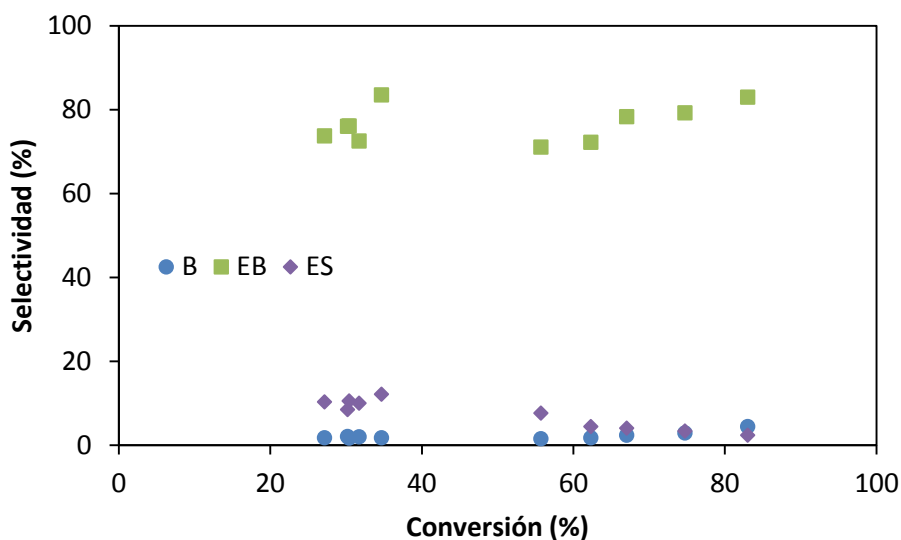


FIGURA 6.45: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al₂O₃ a 375°C y 10 bar con un exceso del 11.25% de H₂ (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno)

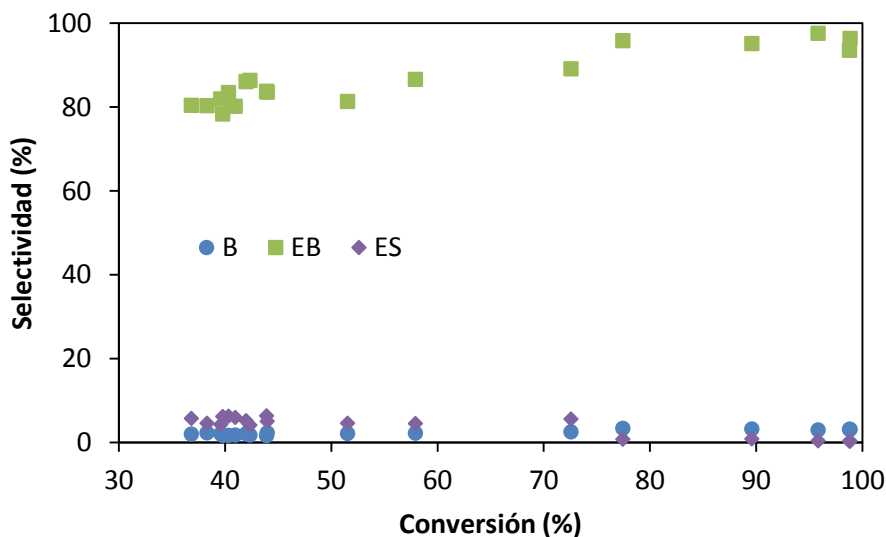


FIGURA 6.46: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/Al₂O₃ a 375°C y 10 bar con un exceso del 22.5% de H₂ (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno)

Para ambos caudales, se puede observar que el estireno es un producto de reacción primario, que además es un intermedio de reacción, ya que para ambos caudales de operación, disminuye su selectividad a conversiones altas, lo que como ya se ha comentado en otros apartados, está relacionado con la formación de etilbenceno por hidrogenación del doble enlace C=C.

6.6. REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

En este apartado se busca el optimizar al máximo el uso del catalizador, a nivel de laboratorio este paso quizás tenga menor importancia, pero en la industria, la regeneración del catalizador siempre será un proceso menos costoso que la adquisición de uno nuevo.

Las principales causas de desactivación de los catalizadores de metal precioso, como ya se ha comentado es la formación de depósitos carbonosos que bloquean los poros del catalizador, junto que la sinterización observada. La formación de depósitos carbonosos es una causa de desactivación bien conocida en operaciones de craqueo catalítico e hidrotratamiento en la industria.

La formación de coque sobre la superficie del catalizador es, en principio, un tipo de desactivación reversible, es decir, quemando los depósitos carbonosos el catalizador adquirirá de nuevo su actividad inicial. Para eliminar estos depósitos carbonosos se ha probado su calcinación.

▪ Calcinación del catalizador

Uno de los parámetros fundamentales en esta técnica de regeneración es la selección de la temperatura de calcinación. La temperatura debe ser lo suficientemente alta como para quemar todos los depósitos carbonosos. Además, la temperatura debe ser inferior a la temperatura de cambio de fase del soporte empleado, en este caso, la transición de γ -alúmina a α -alúmina, que ocurre a temperaturas superiores a 1097°C.

Según los resultados de TPO descritos en anteriores apartados se seleccionaron dos temperaturas de calcinación, 500 y 600°C.

6.6.1. Regeneración del catalizador de Pt/Al₂O₃ a una temperatura de calcinación de 600°C

Para estudiar la posibilidad de regeneración del catalizador de platino mediante calcinación a 600°C, se ha seleccionado el catalizador utilizado en el estudio de la influencia del caudal de hidrógeno con un exceso del 11.25 % respecto del estequiométrico, con un tiempo total de reacción de casi 30 horas, incluidas las 8 horas de pretratamiento, operando a 375°C y 10 bar, y con caudal de disolución de acetofenona en n-heptano (1 mol/L) de 1 ml/min.

Después de la reacción en las condiciones indicadas, el catalizador usado se separó del vidrio que le acompaña por tamizado, y posteriormente se secó en estufa a 100°C durante una noche. Después se pesó y la masa recuperada fue de 0.085 g, presentando un aspecto mucho más oscuro que el del catalizador fresco, debido probablemente al coque depositado. A continuación el catalizador se introdujo en una mufla a una temperatura de 600°C durante 2 horas.

Una vez realizada la calcinación en la mufla, y enfriada a temperatura ambiente, la masa final de la muestra de catalizador recuperada fue de 0.079g. El color de la muestra después de la calcinación fue anaranjado, debido a la forma oxidada del platino. Posteriormente, se utilizó el catalizador regenerado siguiendo el mismo protocolo que con catalizador fresco. Se cargó el catalizador en el reactor mezclado con vidrio, y a continuación se le sometió a un pretratamiento con H₂ durante 8 horas a 10 bar y 375°C, con un caudal de hidrógeno con un exceso del 11.25%.

La evolución de la conversión obtenida y la selectividad hacia los productos de reacción del catalizador regenerado se incluyen en la Figura 6.47.

Se aprecia que el catalizador tras ser sometido al proceso de regeneración recupera una actividad y estabilidad notables, observándose solo una cierta disminución de la conversión tras las primeras 10 horas de reacción, pero posteriormente se ve una meseta estable en valores cercanos al 80%.

En cuanto a la selectividad, se aprecia que la selectividad hacia el etilbenceno y el estireno cambian a partir de las 10 horas, descendiendo la formación de etilbenceno y aumentando la de estireno. También se observó la formación de benceno, aunque la selectividad durante las 20 horas de reacción fue menor del 1%, por lo que no se incluyó en la anterior gráfica.

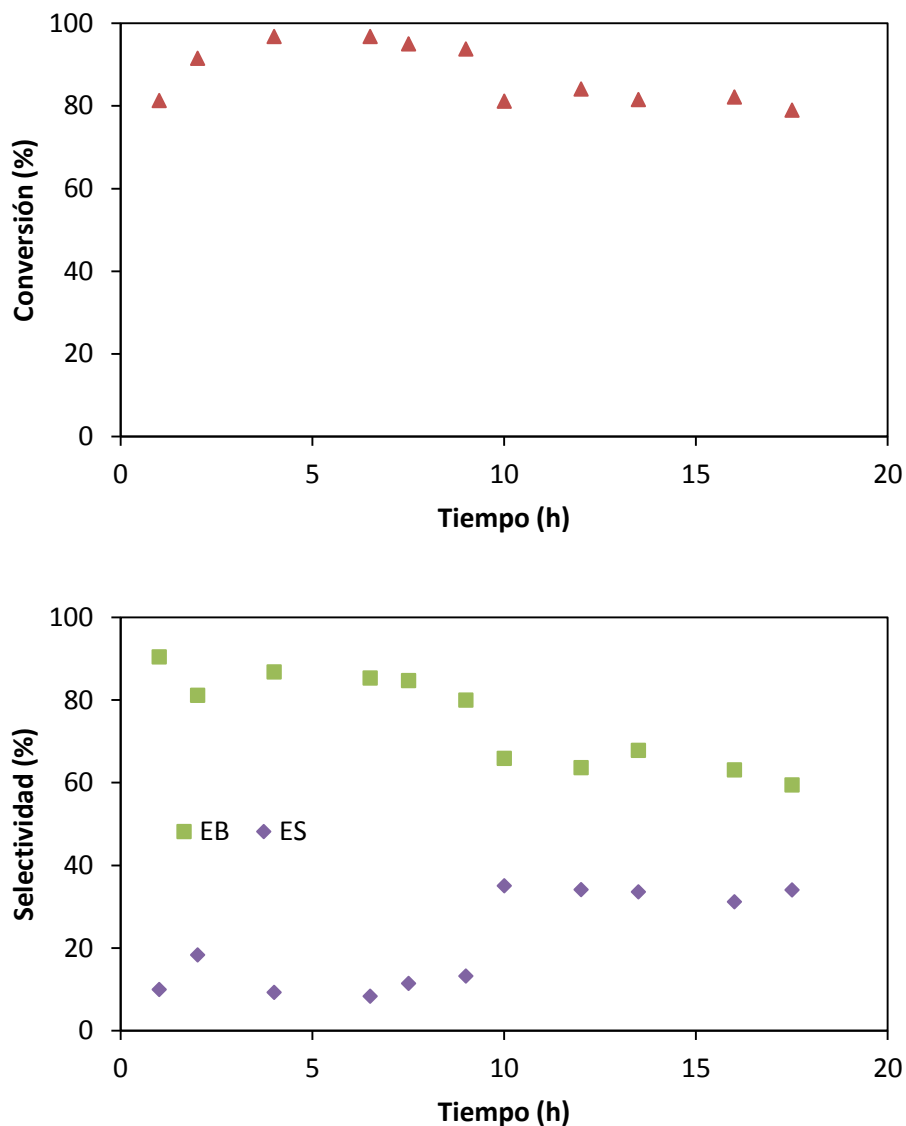


FIGURA 6.47: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 regenerado mediante calcinación a $600^\circ C$, a 10 bar y $375^\circ C$ con exceso del 11.25% de H_2 y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno)

En la Figura 6.48 se incluye una gráfica que permite comparar las curvas de desactivación de catalizador antes y después de la regeneración. Como se puede observar, el catalizador no sólo recupera la actividad catalítica inicial (82%), sino que mejora el comportamiento del catalizador fresco. En ambos casos se aprecia una meseta de estabilidad a partir de las 10 horas de experimento, aunque en el caso del catalizador regenerado los valores de conversión son notablemente superiores, próximos al 80%.

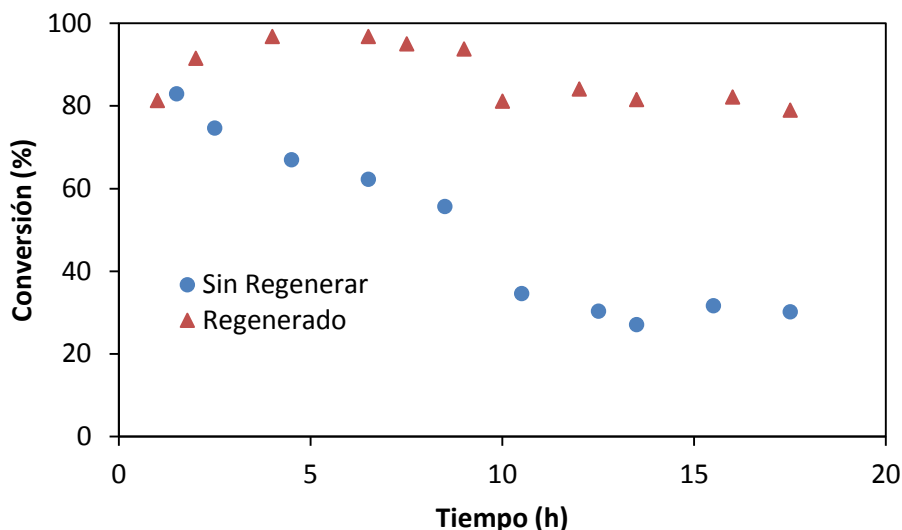


FIGURA 6.48: Comparación del catalizador de Pt/Al_2O_3 regenerado mediante calcinación a $600^\circ C$ y el mismo catalizador sin regenerar

6.6.2. Regeneración del catalizador de Pt/Al_2O_3 a una temperatura de calcinación de $500^\circ C$

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado 6.6.1., en los que se logró regenerar el catalizador de manera óptima a $600^\circ C$, se pensó en reducir la temperatura de calcinación en $100^\circ C$ para comprobar si la actividad catalítica se recuperaba de igual forma.

Para llevar a cabo dicho estudio, primero se realizó un estudio de desactivación del catalizador de Pt/Al_2O_3 a 10 bar y $375^\circ C$, con un pretratamiento con H_2 durante 8 horas. La masa de catalizador empleada, al igual que en el estudio de desactivación del catalizador regenerado a $600^\circ C$, fue de 0.1g, diluida con vidrio como inerte. Durante este ensayo se emplearon dos caudales del líquido, 0.5ml/min y 1ml/min, ya que con el primero se obtuvieron conversiones demasiado altas, que no permitían ver la desactivación del catalizador. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica, para que la concentración de hidrogeno no varíe de forma apreciable durante la reacción.

En la Figura 6.49 se representan las curvas de conversión y selectividad obtenidas. Durante las primeras 14 horas de reacción se operó con un caudal del líquido de 0.5ml/min, obteniéndose unos valores de conversión muy altos, cercanos al 100%. Por ello, se subió el caudal hasta 1 ml/min, para disminuir el tiempo espacial y obtener conversiones más bajas y

poder observar la desactivación del catalizador. Al aumentar el caudal, la conversión desciende hasta el 50% aproximadamente, permaneciendo prácticamente estable hasta el final del ensayo.

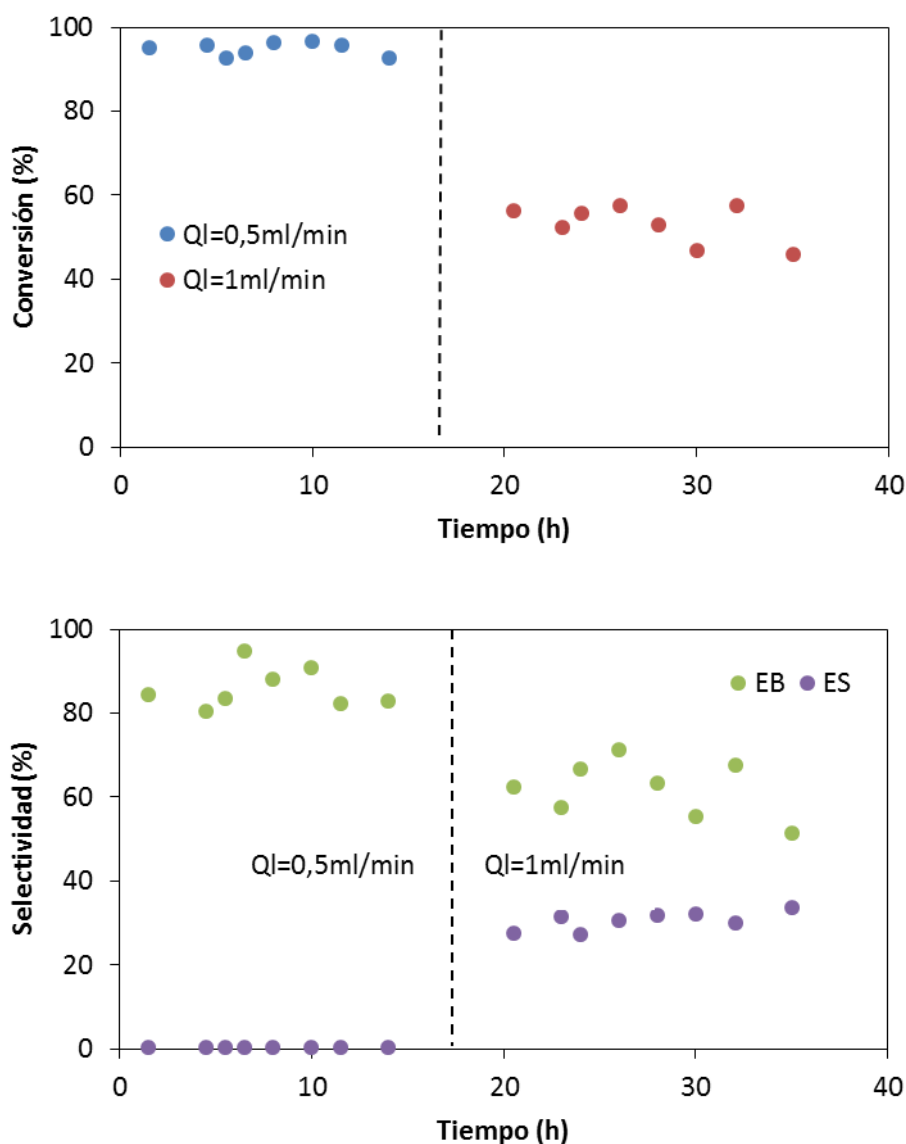


FIGURA 6.49: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a 10 bar y $375^\circ C$ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno)

Los productos mayoritarios obtenidos fueron etilbenceno y estireno. A los dos caudales la selectividad de etilbenceno fue mayor, aunque se redujo desde el 80% hasta el 60% al aumentar el caudal a 1 ml/min. Por el contrario, la selectividad del estireno aumentó al aumentar el caudal, alcanzando un 30 % aproximadamente para 1 ml/min.

El catalizador de platino usado en este experimento se separó del vidrio diluyente por tamizado y posteriormente se secó en estufa a $100^\circ C$ durante una noche. El protocolo seguido

fue el mismo que el descrito en el anterior apartado, 6.6.1. Después se pesó y la masa recuperada fue de 0.078g. Tras pesarse el catalizador se introdujo en una mufla a 500°C durante 2 horas. La masa final recuperada tras la calcinación fue de 0.069g. Posteriormente, se operó con el catalizador regenerado siguiendo el mismo protocolo que con uno fresco, se cargó el reactor con el mismo, mezclado con el diluyente, vidrio, y a continuación se le sometió a pretratamiento con H₂ durante 8 horas a 10 bar y 375°C, con un caudal de hidrógeno con exceso del 22.5%.

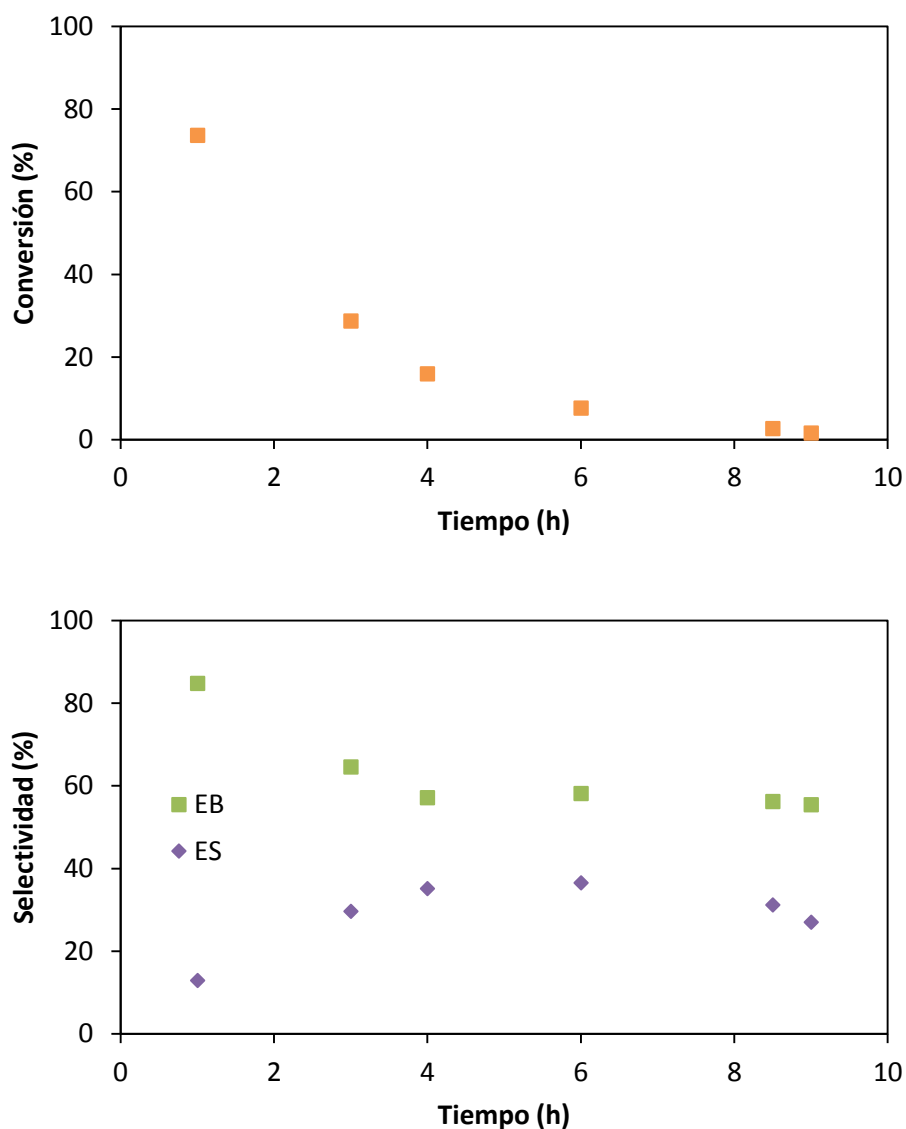


FIGURA 6.50: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/Al₂O₃ regenerado mediante calcinación a 500°C, a 10 bar y 375°C con exceso del 22.5% de H₂ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (EB = etilbenceno, ES = estireno)

Los datos de conversión obtenidos para el catalizador regenerado por calcinación a 500°C se muestran en la Figura 6.50. Se aprecia que aunque el primer punto toma un valor bastante alto, 73%, a continuación la actividad catalítica decrece mucho en 6 horas, reduciéndose la conversión hasta algo menos del 8%, siendo a las 9 horas menor del 2%.

Los productos de reacción formados fueron etilbenceno y estireno. El producto mayoritario sigue siendo el etilbenceno, aunque en menor medida que en el resto de experimentos, y observándose una mayor formación de estireno, que aumenta al transcurrir la reacción.

Se incluye una comparación entre los datos de conversión obtenidos para el catalizador sin regenerar y regenerado, Figura 6.51. Para el catalizador sin regenerar sólo se han representado los valores correspondientes al caudal de 1ml/min, ya que es el caudal de líquido empleado en el estudio con el catalizador usado y calcinado. Se aprecia claramente como el catalizador regenerado no consigue recuperar las propiedades iniciales, ya que la conversión decrece mucho más rápidamente, y su actividad catalítica desaparece en menos de 10 horas.

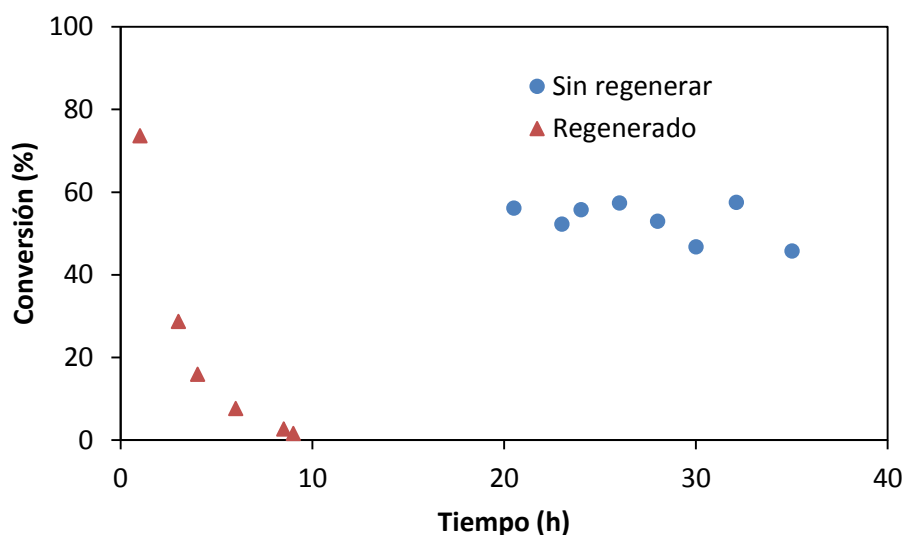


FIGURA 6.51: Comparación del catalizador de Pt/Al_2O_3 regenerado mediante calcinación a 500°C y el mismo catalizador sin regenerar

Por tanto, se podría comentar que:

- La temperatura de calcinación de 500°C, no resulta suficiente para recuperar la actividad catalítica inicial del catalizador estudiado.
- El método de regeneración por calcinación a 600°C, consigue no sólo recuperar la actividad catalítica inicial, sino mejorarla respecto de los datos de desactivación del catalizador inicial.

6.7. INFLUENCIA DEL TIPO DE SOPORTE

En este apartado se estudia la influencia del tipo de soporte sobre la actividad y la resistencia a la desactivación de los catalizadores de platino en las reacciones de hidrodeshidrogenación catalítica con acetofenona. En el capítulo 5 se estudió la influencia del soporte para la HDO de alcohol bencílico o acetofenona con el catalizador de paladio, no encontrándose diferencias significativas entre el uso del soporte de alúmina o carbón activo.

Se han seleccionado tres tipos de soportes para compararlos con la alúmina, óxido de titanio, óxido de silicio y carbón activo. Tanto el catalizador de platino soportado sobre alúmina como el soportado sobre carbón activo son comerciales, suministrados por Engelhard. Los otros dos catalizadores, sobre óxido de titanio y óxido de silicio, se han preparado en el laboratorio mediante la técnica de impregnación por vía seca, como ya se ha descrito en el capítulo 4 de materiales y métodos.

Para comparar con los resultados obtenidos con alúmina, Figura 6.41, las condiciones de operación fueron las mismas que ese caso, es decir, presión 10 bar y temperatura 375°C, empleando un exceso de hidrógeno de 22.5% superior al estequiométrico. Además estas condiciones resultaron ser las más adecuadas en la hidrodeshidrogenación de acetofenona con platino alúmina. La masa de catalizador empleada fue de 0.1g, diluida con vidrio como inerte.

Aunque el catalizador comercial de platino soportado sobre carbón activo se suministra en su forma reducida, al igual que el de alúmina, se consideró oportuno realizar el mismo tratamiento que el realizado sobre el catalizador de platino alúmina. Se comprobó que el pretratamiento de dicho catalizador con una corriente de hidrógeno durante 8 horas mejoraba su actividad catalítica.

Por otro lado los catalizadores de platino preparados en el laboratorio (platino soportado sobre óxido de titanio, y de silicio) también se sometieron a reducción con hidrógeno, antes del comienzo de la reacción, para ser activados.

- Platino soportado sobre óxido de titanio

En la Figura 6.52 se incluyen las curvas de desactivación y selectividad de los productos de reacción formados para el catalizador de platino soportado sobre óxido de titanio. Como se observa en la primera gráfica, la conversión desciende fuertemente durante las primeras 20

horas de reacción, a partir de ese momento, aunque se aprecian fluctuaciones, la conversión permanece aproximadamente estable hasta el final del ensayo, aunque en valores bajos.

En cuanto a los valores de la selectividad hacia los diferentes productos de reacción, se tiene que, aunque el etilbenceno sigue siendo el producto más abundante, se obtienen valores para el estireno mayores del 30% durante gran parte del experimento. Se aprecia como disminuye la selectividad hacia el etilbenceno a medida que decae la actividad catalítica del catalizador durante las primeras 20 horas de reacción, y a su vez aumenta la selectividad hacia el etilbenceno. El benceno y tolueno son productos muy minoritarios, con valores menores del 1%.

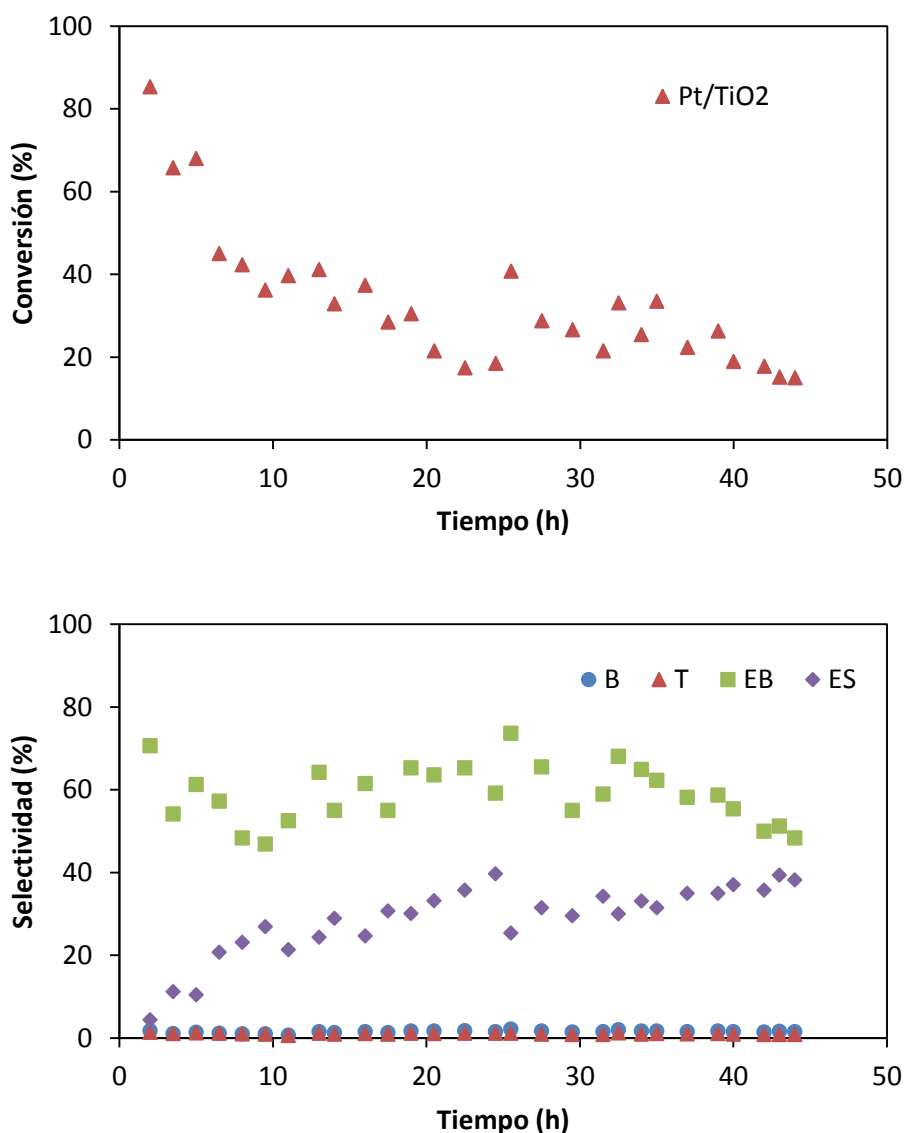


FIGURA 6.52: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/TiO₂ a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

▪ Platino soportado sobre óxido de silicio

El segundo catalizador preparado en el laboratorio fue el platino soportado sobre óxido de silicio, y para el mismo se recogen los resultados experimentales tanto de la desactivación del catalizador como de las selectividades de los productos formados en la Figura 6.53. En la primera figura puede observarse que la actividad catalítica se pierde casi en su totalidad durante las primeras 20 horas. Además hay que señalar que a las 15 horas aproximadamente se produce una caída muy grande de conversión, pasando del 65% al 23%. Posteriormente la pérdida de actividad es más suave, con un valor final de conversión del 12% aproximadamente.

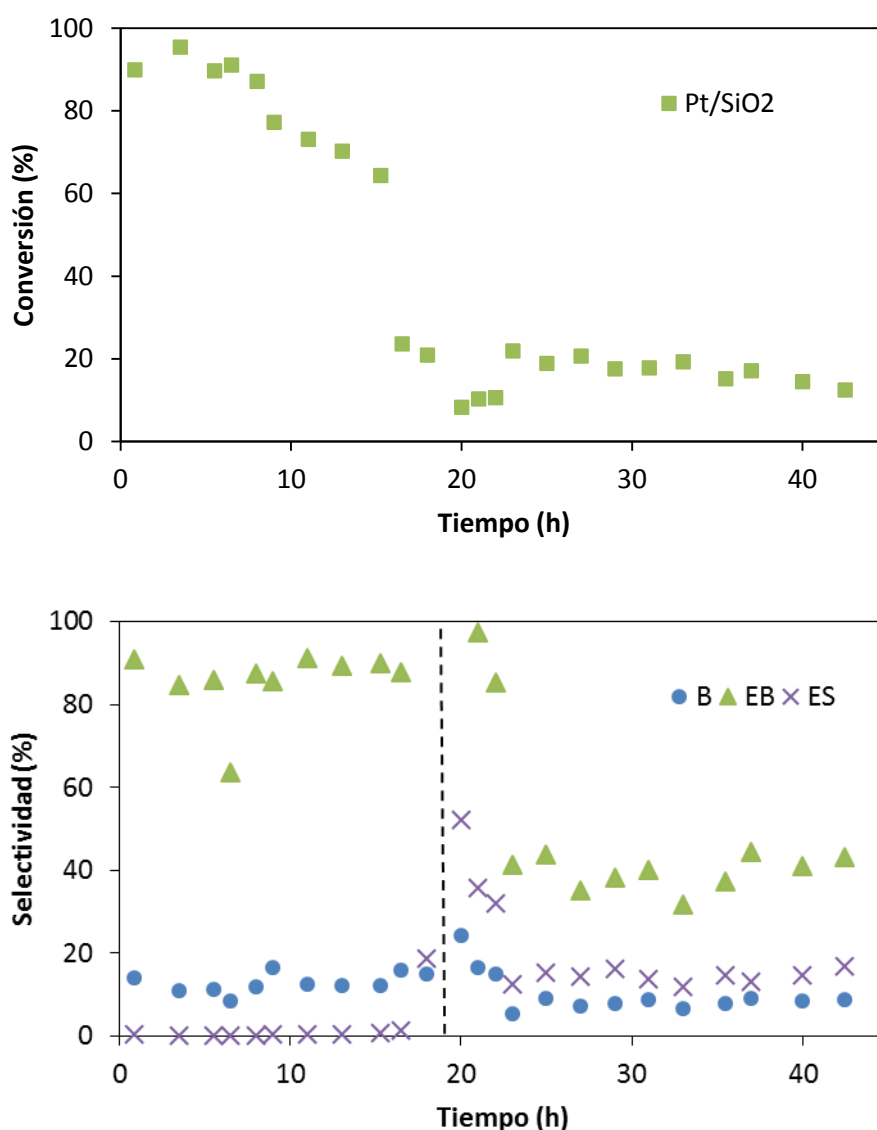


FIGURA 6.53: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/SiO₂ a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

La segunda figura que representa la selectividad de los productos de reacción en función del tiempo se ha dividido en dos zonas. Sólo se tendrá en consideración la primera, ya que en la segunda los datos son muy discordantes, quizás sea debido a los valores de conversión tan bajos recogidos a esos tiempos de reacción. Con el óxido de silico, el etilbenceno es el producto mayoritario, y el benceno es el segundo producto más abundante, por encima del estireno, para el cual se obtienen valores muy bajos de selectividad, menores al 1%.

- Platino soportado sobre carbón activo

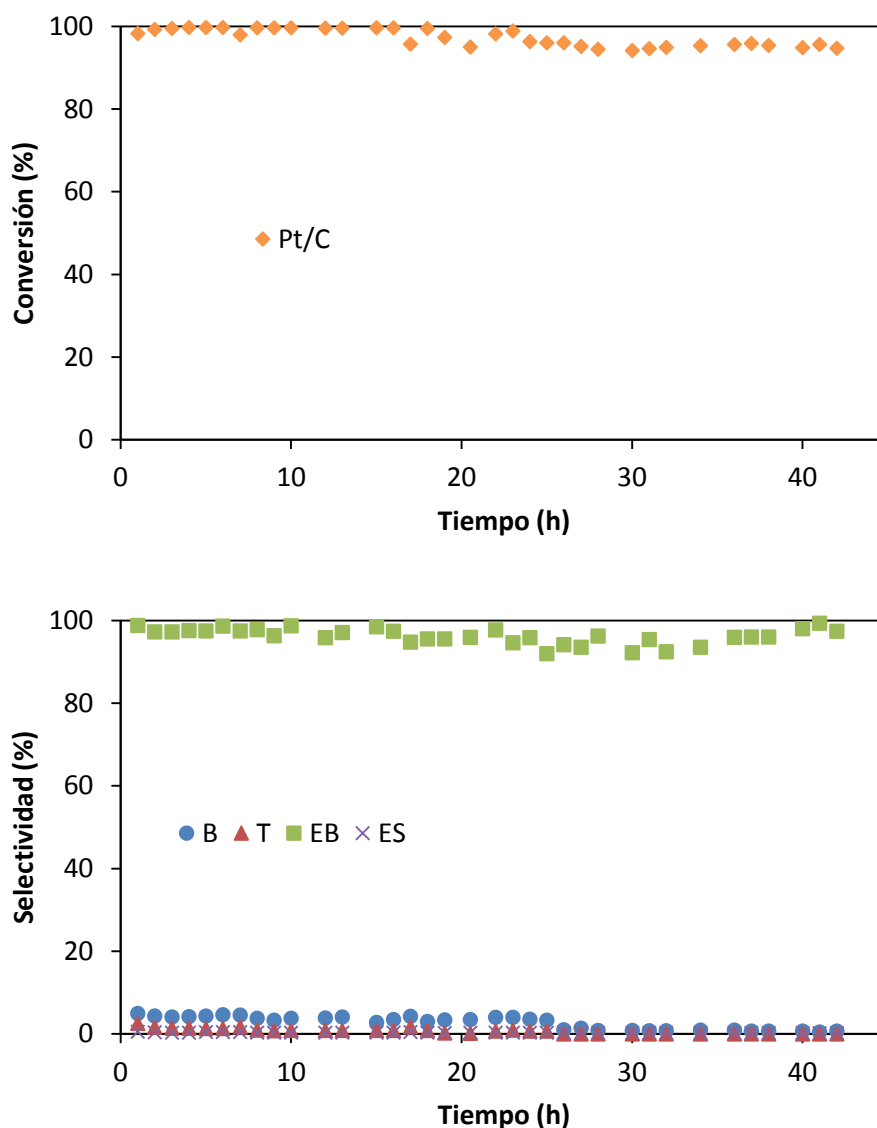


FIGURA 6.54: Curvas de conversión de acetofenona con Pt/C a 10 bar y 375°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, ES = estireno)

El catalizador de platino soportado sobre carbón activo, como ya se ha comentado es comercial, y sus curvas de conversión y selectividad se representan en la Figura 6.54. Este catalizador, como se puede observar, es muy estable con el tiempo de reacción, que en este experimento concreto fue de 45 horas aproximadamente. Durante las mismas, no se observa pérdida de actividad catalítica, no descendiéndose más del 5% la conversión durante todo el ensayo. No obstante, la elevada conversión alcanzada evitar que se detecte la posible desactivación si tuviese lugar.

En cuanto a las selectividades, es muy selectivo hacia la formación de etilbenceno, más del 95% durante todo el experimento. Se aprecia la formación de benceno, tolueno y estireno, aunque de manera muy minoritaria.

Los cuatro soportes estudiados en la HDO de acetofenona en n-heptano a 10 bar y 375°C se comparan en la Figura 6.55.

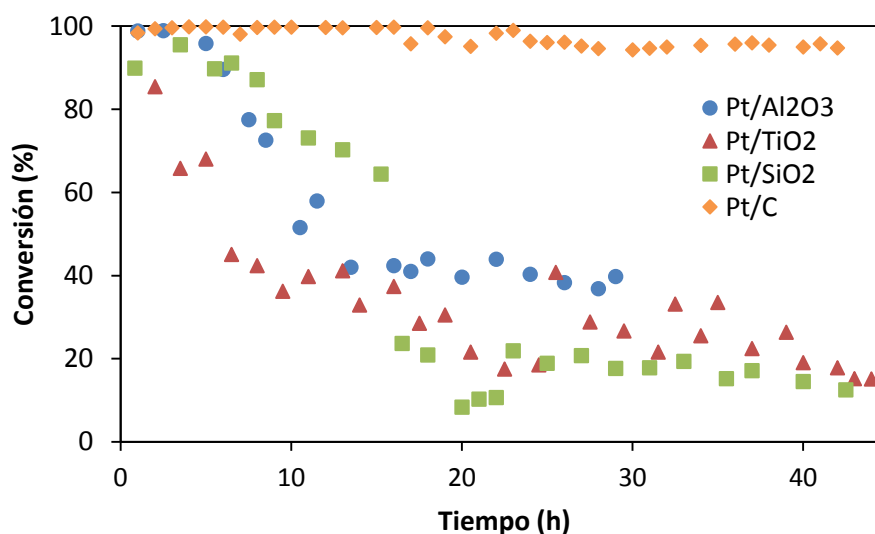


FIGURA 6.55: Influencia del tipo de soporte del catalizador de Pt sobre la conversión de acetofenona a 10 bar y 375°C

Se puede observar que el catalizador soportado sobre carbón activo es, con gran diferencia el que presenta mejor funcionamiento. Esto contrasta con los estudios realizados con Pd (capítulo 5), donde se observó que carbón activo y alúmina presentaban comportamiento similar. Los catalizadores soportados sobre óxidos inorgánicos presentan peor comportamiento, y muy parecido entre ellos, quizás algo mejor para el catalizador comercial (alúmina).

A continuación, se ha representado el rendimiento de cada producto de reacción según el tipo de soporte empleado en la reacción, tanto al inicio, Figura 6.56, como al final de la reacción, Figura 6.57.

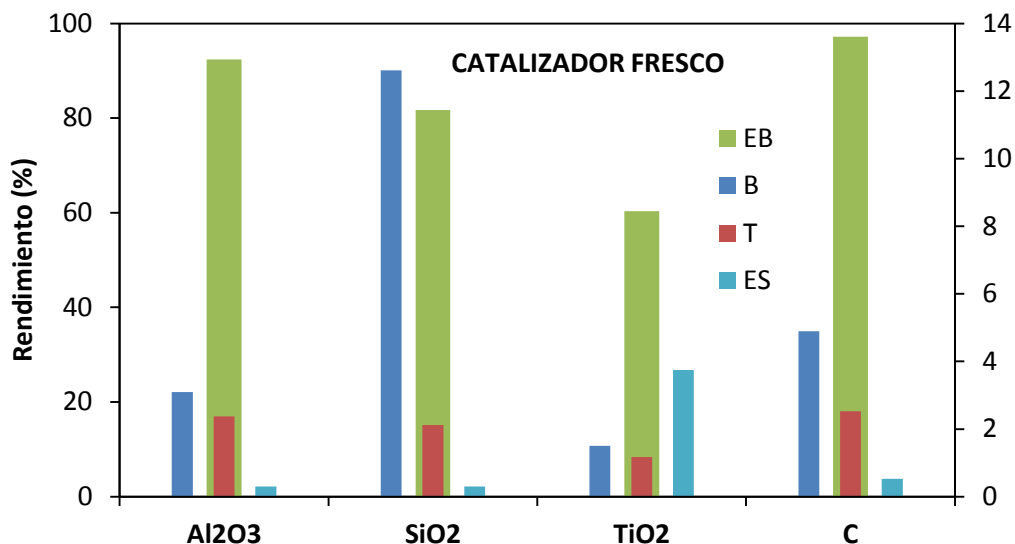


FIGURA 6.56: Influencia del tipo de soporte sobre el rendimiento del catalizador fresco de Pt a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario)

Al comienzo de la reacción, Figura 6.56, se aprecia que el soporte que mayor rendimiento presenta hacia la formación del producto deseado, etilbenceno, es el carbón activo, con un valor del 97%. El rendimiento del estireno es muy bajo con todos los soportes, menor del 1%, salvo con el de óxido de titanio, que siendo también pequeño, alcanza casi un valor del 4%. El óxido de titanio es el que presenta también un rendimiento menor de etilbenceno. El tolueno tiene un rendimiento también muy pequeño para los cuatro soportes, aproximadamente del 2% en todos los casos. El benceno el que más rendimiento presenta de los compuestos minoritarios, sobre todo con el soporte de óxido de silicio, con un valor de casi el 13%.

En la Figura 6.57, en la que se representan los rendimientos de los distintos productos al final de la reacción de HDO, se pone de manifiesto como el soporte de carbón activo, es el que proporciona un mayor rendimiento de etilbenceno (superior al 92%). La diferencia con los otros soportes es muy considerable, con los soportes inorgánicos el valor más alto se da para la alúmina con un 31%, y el más bajo para el óxido de silicio, 5%, que además fue el soporte que más pérdida de actividad tuvo durante los estudios realizados.

Al igual que al inicio de la reacción, el soporte de óxido de titanio, es el que da mayor rendimiento de estireno, 6%. La formación de tolueno sólo se observa con óxido de titanio y alúmina, y con valores menores del 1%. El benceno, aunque se encuentra como producto de reacción con todos los soportes, sólo supera el 1% para el óxido de silicio.

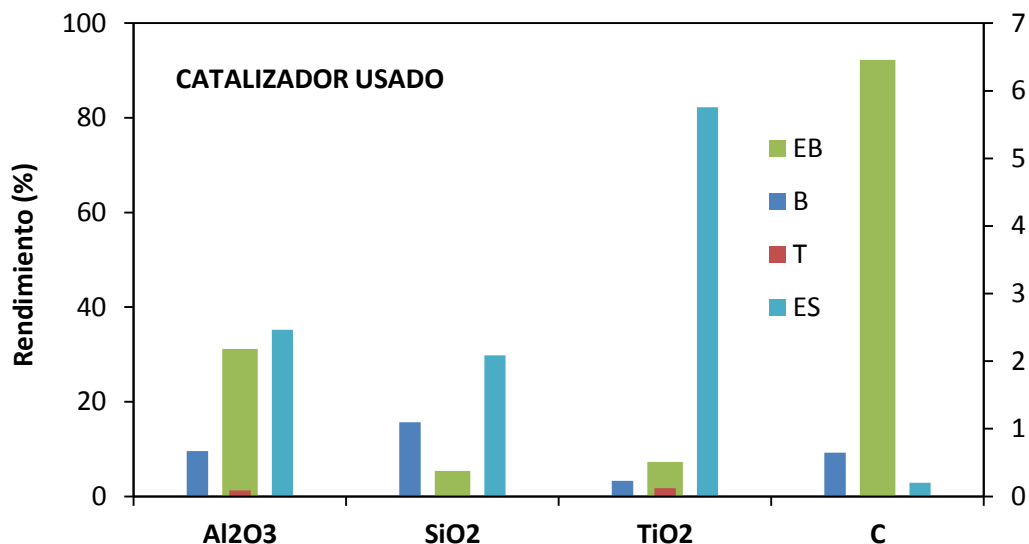


FIGURA 6.57: Influencia del tipo de soporte sobre el rendimiento del catalizador usado de Pt a 10 bar y 375°C (representados; EB en el eje principal, B, T y ES en el eje secundario)

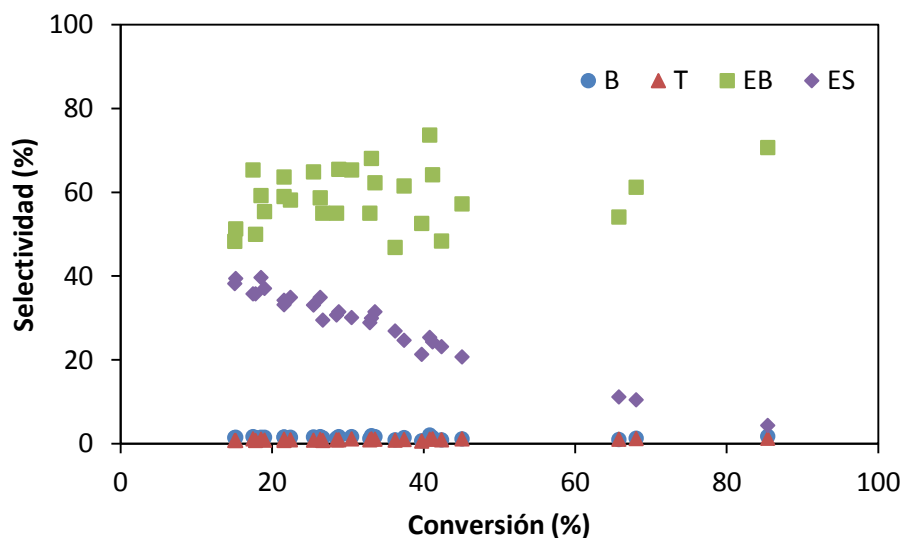


FIGURA 6.58: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/TiO₂ a 375°C y 10 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno)

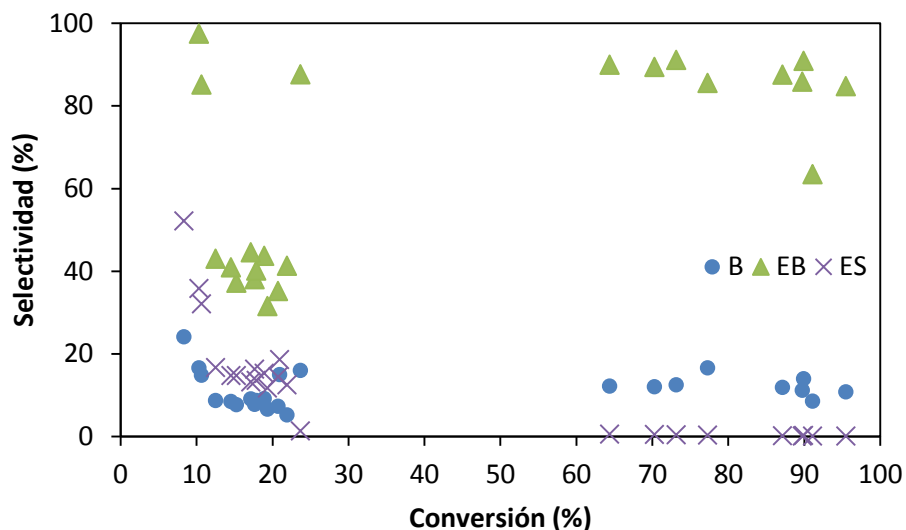


FIGURA 6.59: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/SiO₂ a 375°C y 10 bar (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno)

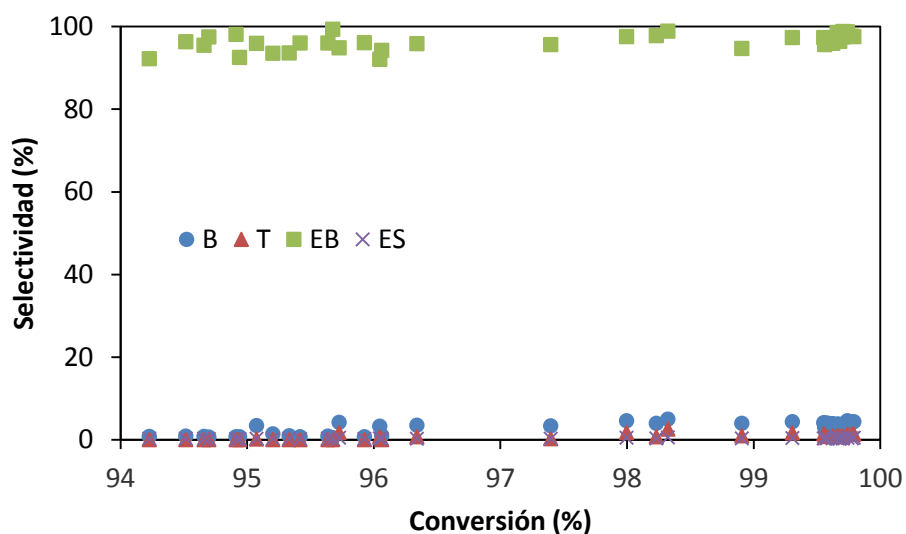


FIGURA 6.60: Curvas selectividad vs conversión del catalizador de Pt/C a 375°C y 10 bar con un exceso del 11.25% de H₂ (EB = etilbenceno, ES = estireno, B = benceno y T = tolueno)

En la Figura 6.58, la Figura 6.59 y la Figura 6.60, se representan las curvas de selectividad en función de la conversión para los soportes de óxido de silicio, óxido de titanio y carbón activo respectivamente. El tipo de soporte no influye demasiado en los productos formados, únicamente hay diferencias para el carbón activo y el óxido de titanio, donde además de estireno, etilbenceno y benceno, también se forma tolueno. Aunque tanto el benceno como el

tolueno son productos de reacción secundarios, formados a partir de otro producto de reacción, muy probablemente se formen por descomposición de etilbenceno, aunque las bajas concentraciones de ambos compuestos no permiten confirmarlo. Con todos los soportes se observa, que el estireno es un producto de reacción primario, cuya selectividad se ve disminuída a altas conversiones, lo que indica como ya se ha comentado en otros apartados, que se forma un producto de reacción a partir de estireno, etilbenceno.

En la Figura 6.58, para el soporte de titanio, parece más claro que el etilbenceno es un producto de reacción secundario, formado por hidrogenación del doble enlace C=C del estireno, sin embargo, para el resto de soportes se podría pensar que esta no es la única vía de formación del etilbenceno, la hidredesoxigenación directa del grupo carbonilo podría ser la vía de formación principal en los demás casos, siendo el etilbenceno también un producto de reacción primario.

Se puede decir que los catalizadores preparados en el laboratorio, platino soportado sobre óxido de titanio y óxido de silicio, se comportan peor que los de tipo comercial, platino soportado sobre alúmina y sobre carbón activo. En ellos, la pérdida de actividad es más rápida, siendo el descenso más pronunciado para el soporte de óxido de silicio. Ninguno de los dos catalizadores preparados en el laboratorio mejora la actividad obtenida si la comparamos con el catalizador ampliamente estudiado en este capítulo de platino soportado sobre alúmina.

Se podría comentar que:

- El soporte de tipo orgánico, carbón activo, mejora el rendimiento de la reacción de HDO de acetofenona en n-heptano a 10 bar y 375°C, para el catalizador de platino.
- En el capítulo 5 sin embargo, este tipo de soporte estudiado con el catalizador de paladio no supuso una mejora sustancial de la actividad catalítica en las reacciones de HDO al compararlo con el soporte de alúmina para el mismo catalizador.

6.8. ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE ACETOFENONA EN N-HEPTANO CON PLATINO SOPORTADO

6.8.1. Modelización cinética de la hidrodesoxigenación de acetofenona en n-heptano con Pt/Al₂O₃

Tras los estudios de desactivación realizados, en los que se estudió la influencia de la temperatura y presión sobre la actividad catalítica del catalizador de Pt/Al₂O₃, se decidió estudiar la cinética de la HDO de acetofenona a 275°C y 375°C con una presión de 10 bar, ya que fueron las mejores condiciones de operación estudiadas.

En la Figura 6.61 se representan los principales productos formados en la hidrogenación de la acetofenona (Chen y cols., 2012). Se observa que existe competencia entre el grupo carbonilo, y el grupo fenilo. En este caso es más interesante que reaccione el grupo carbonilo, para que el índice de octano del hidrocarburo producido sea más alto. Cuando la vía de hidrogenación del grupo fenilo es la principal, el número de octano del hidrocarburo final, etilciclohexano, es menor que la del etilbenceno, producto obtenido por hidrogenación del grupo carbonilo de la acetofenona.

La transformación de cetonas en el hidrocarburo correspondiente mediante la hidrogenación del grupo carbonilo, puede tener lugar por tres mecanismos diferentes (Laurent y Delmon, 1994)(Chen y cols., 2003)(Chen y Chen, 2004)(Chen y cols., 2012):

1. Hidrogenación del grupo carbonilo de la acetofenona $C=O$ al alcohol correspondiente, en este caso, 1-feniletanol, seguida de una deshidratación del grupo alcohol $-OH$ produciendo estireno, y por último hidrogenación del doble enlace $C=C$ y obtención del hidrocarburo aromático final, etilbenceno.
2. Hidrogenación del grupo carbonilo de la acetofenona $C=O$ al alcohol correspondiente, en este caso, 1-feniletanol, seguida de la hidrogenación del grupo alcohol $-OH$ y la consecuente obtención del hidrocarburo aromático final, etilbenceno.
3. Hidrogenólisis directa, es decir, hidrogenación del grupo carbonilo $C=O$ de manera directa, para la obtención de etilbenceno.

En la Figura 6.61, se observa otra posible vía de hidrogenación de la acetofenona, en la que tiene lugar la hidrogenación del grupo fenilo, antes que la hidrogenación del grupo carbonilo,

obteniéndose ciclohexilmetilcetona. El grupo carbonilo no reaccionado de la cetona cíclica obtenida, se transforma en el alcohol correspondiente por hidrogenación, y por hidrogenólisis del grupo $-OH$ se obtiene la forma no aromática del etilbenceno, etilciclohexano.

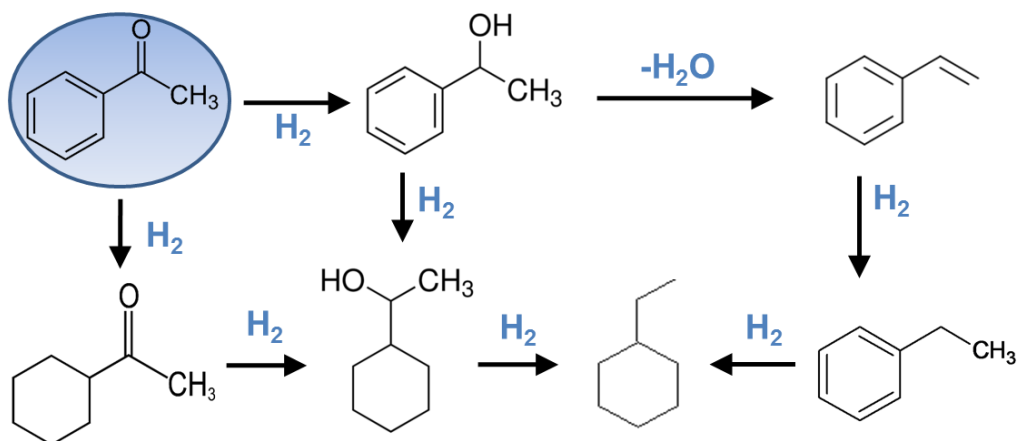


FIGURA 6.61: Reactividad de acetofenona por HDO, posibles vías de reacción

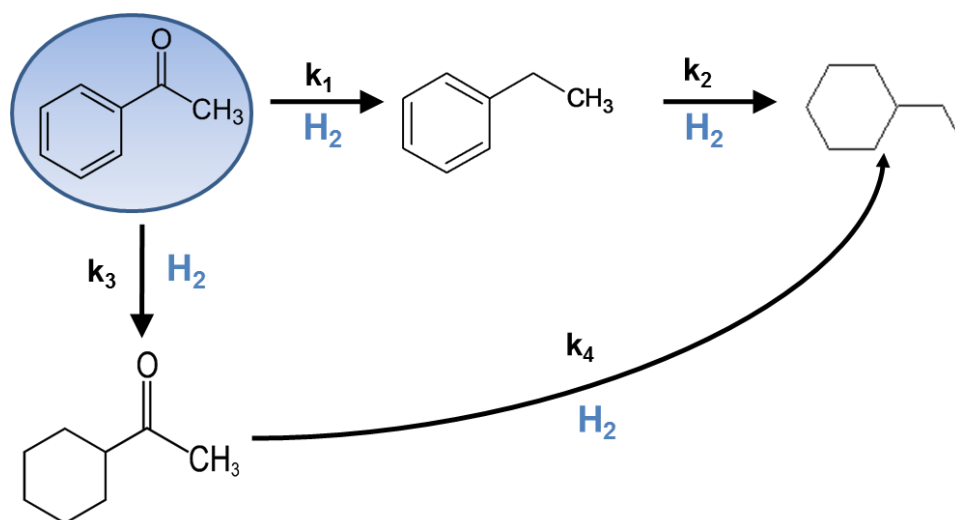


FIGURA 6.62: Mecanismo A de reacción de HDO de acetofenona con Pt/Al_2O_3 a $275^\circ C$ y 10 bar

En función de los productos obtenidos durante los ensayos de estabilidad del catalizador a $275^\circ C$ se proponen dos mecanismos alternativos de reacción, que se denominan mecanismo A, Figura 6.62, y mecanismo B, Figura 6.63. En ambos mecanismos el etilbenceno se produce por hidrogenólisis directa del grupo carbonilo de la acetofenona, no observándose la formación ni de 1-feniletanol, ni de estireno. También se hidrogena el grupo fenilo de la acetofenona,

obteniéndose ciclohexilmetilcetona. El último producto de reacción considerado ha sido el etilciclohexano, que se puede producir por dos vías, por hidrogenación del grupo fenilo del etilbenceno, o por hidrogenólisis directa del grupo carbonilo de la ciclohexilmetilcetona (mecanismo A). En el mecanismo B se supone que el etilciclohexano se produce únicamente por hidrogenación del grupo fenilo del etilbenceno.

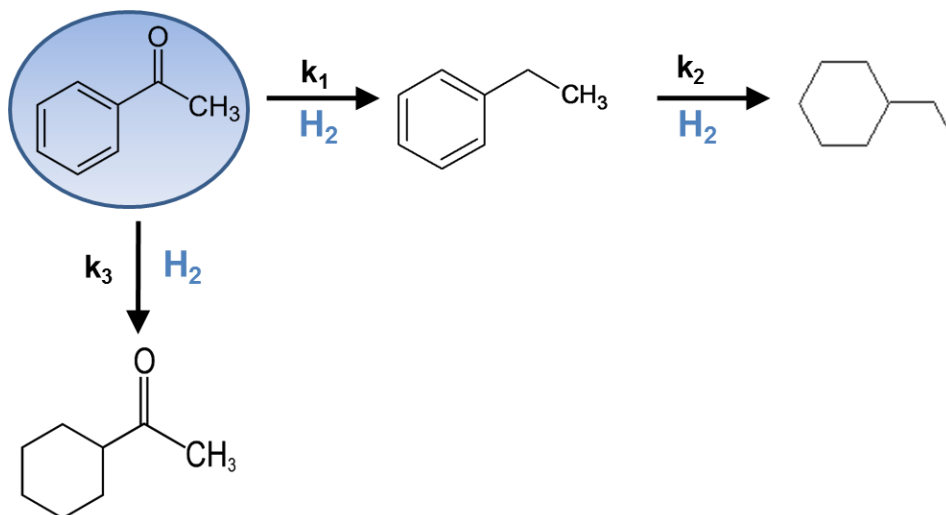


FIGURA 6.63: Mecanismo B de reacción de HDO de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 275°C y 10 bar.

Las ecuaciones cinéticas de la velocidad reacción, suponiendo cinética de primer orden para todas las reacciones incluidas en estos mecanismos a 275°C se muestran a continuación. En ellas, A corresponde a acetofenona, B a etilbenceno, C a etilciclohexano y D a ciclohexilmetilcetona.

Mecanismo A:

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = (-r_A)_M = -k_1C_A - k_3C_A$$

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = (-r_B)_M = k_1C_A - k_2C_B$$

$$\frac{dC_C}{d\tau'} = (-r_C)_M = k_2C_B + k_4C_D$$

$$\frac{dC_D}{d\tau'} = (-r_D)_M = k_3C_A - k_4C_D$$

Mecanismo B:

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = (-r_A)_M = -k_1 C_A - k_3 C_A$$

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = (-r_B)_M = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_C}{d\tau'} = (-r_C)_M = k_2 C_B$$

$$\frac{dC_D}{d\tau'} = (-r_D)_M = k_3 C_A$$

Sin embargo, durante la HDO de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 375°C y 10 bar se observó únicamente la hidrogenación del grupo carbonilo. El grupo carbonilo de forma general reacciona según el esquema de la Figura 6.64.

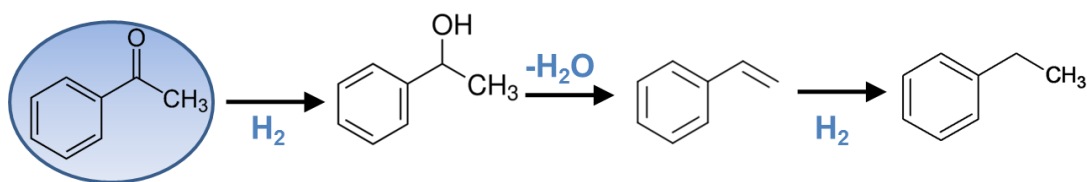


FIGURA 6.64: Reactividad del grupo carbonilo de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 375°C y 10 bar

Primero se produce la hidrogenación del grupo carbonilo $C = O$ al alcohol correspondiente, en este caso 1-feniletanol, seguida de una deshidratación del grupo alcohol $-OH$ produciendo estireno, y por último hidrogenación del doble enlace $C = C$ produciendo etilbenceno.

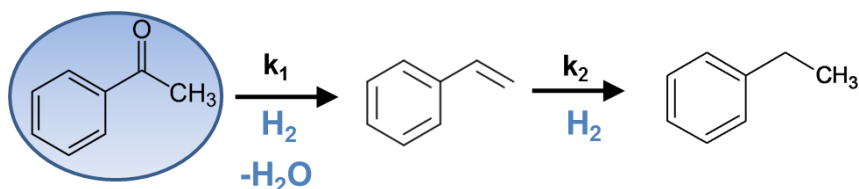


FIGURA 6.65: Mecanismo de reacción de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 375°C y 10 bar

En nuestro caso únicamente se observó la formación de estireno y etilbenceno, lo que indica que la deshidratación del alcohol a estireno es muy rápida. El mecanismo de reacción propuesto teniendo en cuenta estos aspectos es el recogido en la Figura 6.65. Se justifica así por tanto, que bajas temperaturas favorecen la adsorción del compuesto a través del anillo aromático, lo que provoca su hidrogenación, por ello, a la temperatura de 375°C, únicamente se observa la hidrogenación del grupo carbonilo.

Si se supone en todos los casos cinética de primer orden para todas las reacciones incluidas en el mecanismo de reacción planteado, se obtienen las ecuaciones cinéticas que siguen, donde A es acetofenona, B etilbenceno y C estireno

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = (-r_A)_M = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = (-r_B)_M = k_2 C_C$$

$$\frac{dC_C}{d\tau'} = (-r_C)_M = k_1 C_A - k_2 C_C$$

El reactor empleado para los estudios cinéticos a las dos temperaturas, 275°C y 375 °C, al igual que en el resto de experimentos, es un reactor de lecho fijo. Se alimentó al reactor una disolución 1 mol/L de acetofenona en n-heptano en ambos experimentos, estableciéndose como flujo de referencia para la disolución líquida de acetofenona 0.5 mL/min, y para el hidrógeno un caudal 22.5 veces superior al estequiométrico, para que la concentración de hidrogeno no varíe de forma apreciable durante la reacción.

Se empleó una nueva muestra de catalizador de Pt/Al₂O₃ para cada estudio cinético, del que se cargaron en el reactor 0.1875g, misma masa de catalizador empleada que en el estudio de estabilidad. El catalizador se mezcló con vidrio que actuará como inerte, añadiendo de este último el triple de masa que de catalizador.

La reacción de HDO se deja transcurrir el número de horas suficiente para alcanzar la meseta donde el catalizador se comportó de manera estable, para una vez alcanzada (tras 40 h para el estudio cinético a 275°C y tras 15 horas para el estudio a 375°C), realizar el estudio cinético. Tras ese tiempo, se comenzaron a variar los caudales de hidrógeno y de disolución de acetofenona, y a recoger muestras cada media hora o quince minutos, dependiendo del flujo ensayado.

Además los flujos se han ido variando de forma aleatoria para evitar posibles efectos de histéresis, volviendo cada varios flujos al caudal de referencia para comprobar que la conversión se mantiene constante. Los diferentes flujos utilizados se recogen en la Tabla 6.4 para la temperatura de 275°C y en la Tabla 6.5. para 375°C.

TABLA 6.4: Condiciones de operación en el estudio cinético de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 275°C y 10 bar

τ' (g _{cat} min/l _{totales} entrada)	Flujo de acetofenona en n-heptano (ml/min)	Flujo de H ₂ (l/min)
5.56	0.25	0.13
2.78	0.5	0.26
1.85	0.75	0.39
1.39	1	0.51
0.93	1.5	0.77
0.70	2	1.03
0.56	2.5	1.29
0.46	3	1.54

TABLA 6.5: Condiciones de operación en el estudio cinético de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 375°C y 10 bar

τ' (g _{cat} min/l _{totales} entrada)	Flujo de acetofenona en n-heptano (ml/min)	Flujo de H ₂ (l/min)
4.71	0.25	0.13
2.35	0.5	0.26
1.57	0.75	0.39
1.18	1	0.51
0.78	1.5	0.77
0.59	2	1.03
0.47	2.5	1.29
0.39	3	1.54

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.66 para la temperatura de 275°C y en la Figura 6.67. para la temperatura de 375°C.

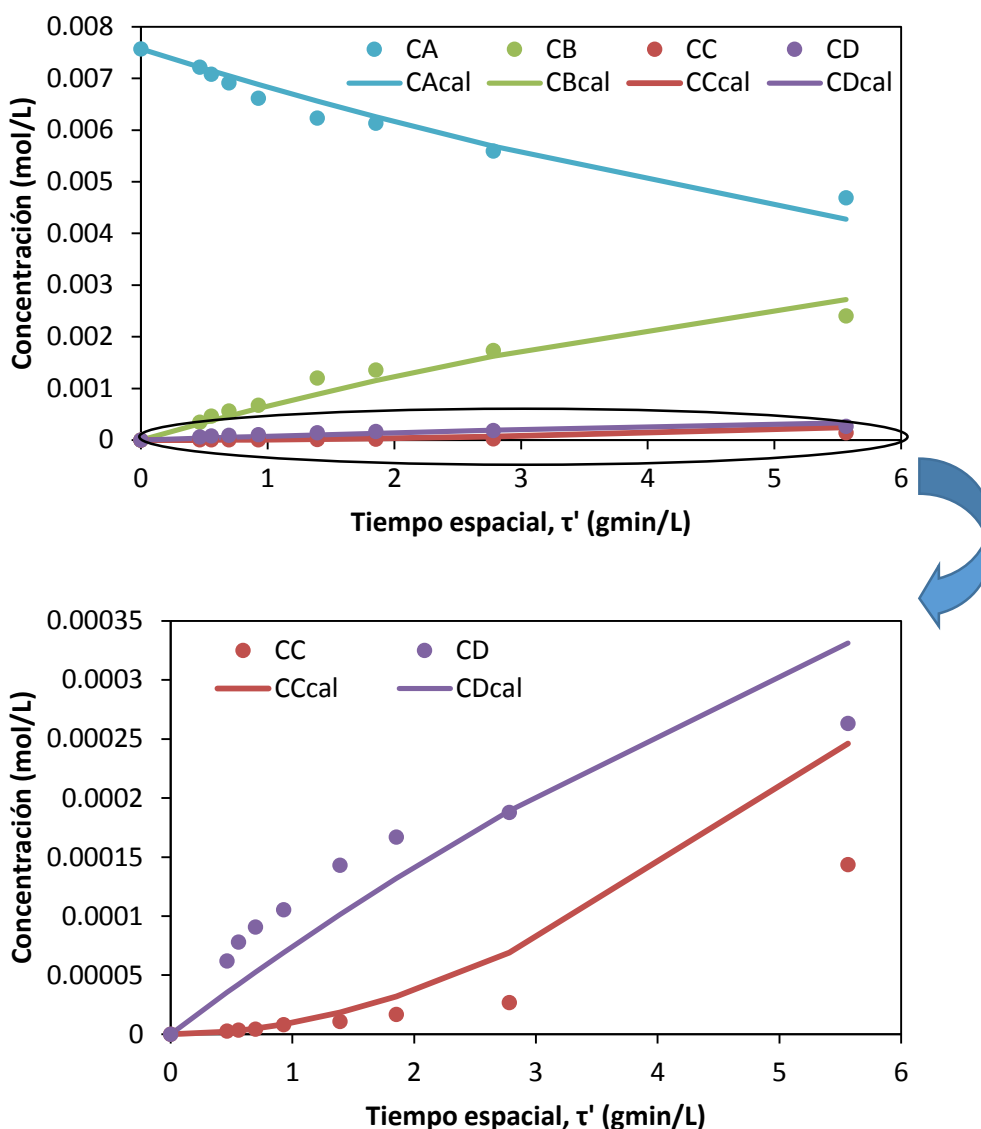


FIGURA 6.66: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 275°C y 10 bar, mecanismo tipo B, (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = etilciclohexano, D = ciclohexilmetilcetona)

Estos modelos se han ajustado a los resultados experimentales, calculando las constantes cinéticas correspondientes. Como se ha indicado, los efectos difusionales, tanto interiores como exteriores a las partículas del catalizador, son despreciables en las condiciones de reacción (apartado 5.2.), por lo que las constantes cinéticas son intrínsecas.

Para integrar las ecuaciones diferenciales y calcular las constantes cinéticas se ha empleado el paquete informático “Scientist”, siguiendo el procedimiento que se describe en el apartado 5.3.4. y en el anexo 9.1. Los valores numéricos calculados para las constantes cinéticas obtenidas para las dos temperaturas se recogen en la Tabla 6.6.

La calidad del ajuste entre las concentraciones experimentales y calculadas por el modelo para la temperatura de 275°C ha sido muy similar para los dos mecanismos, y en este caso se ha representado el ajuste para el mecanismo B, en el que el etilciclohexano se produce únicamente por hidrogenación del etilbenceno, Figura 6.63. Se observa como el ajuste es muy bueno tanto para la acetofenona (A) como para el etilbenceno (B). En la segunda gráfica de la Figura 6.66, se amplía la escala del eje y para observar mejor el ajuste para los productos C (etilciclohexano) y D (ciclohexilmetilcetona). Se puede ver que, aunque el ajuste es peor, la tendencia es la misma, y las desviaciones existentes se podrían atribuir al error experimental debido a las bajas concentraciones de estos dos productos de reacción.

En la Figura 6.67 se representan las concentraciones experimentales y las calculadas con el modelo propuesto para la temperatura de 375°C. Se puede apreciar como el ajuste es muy bueno para las tres especies detectadas. A tiempos espaciales más pequeños se observa como el ajuste es ligeramente mejor, siendo la mayor diferencia observada para tiempos espaciales mayores.

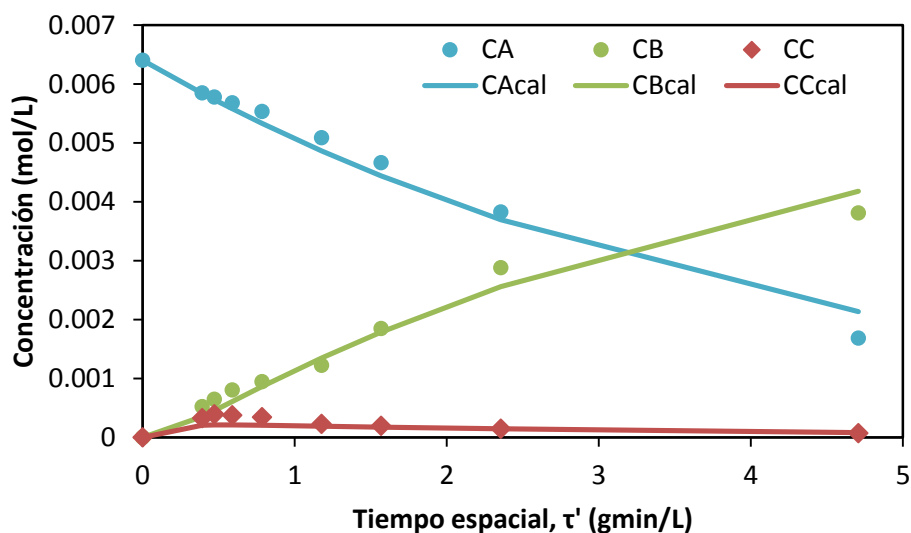


FIGURA 6.67: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los calculados por el modelo propuesto para la acetofenona a 375°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = estireno)

En la Figura 6.68 se representa la concentración de acetofenona experimental frente a la calculada por el modelo (mecanismo B) a la temperatura de 275°C, y para la temperatura de 375°C. Se observa que el ajuste es muy bueno para ambas temperaturas estudiadas.

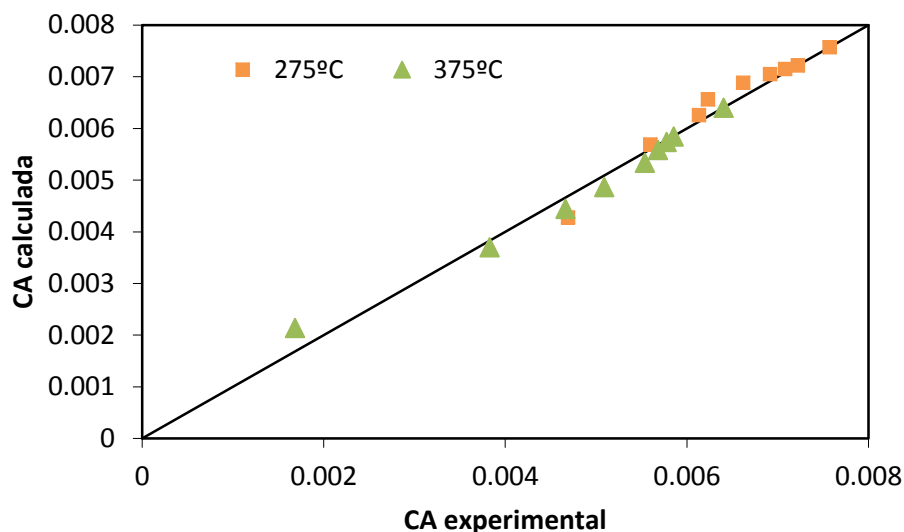


FIGURA 6.68: *Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo B, acetofenona 275°C y 10 bar y para 375°C*

TABLA 6.6: Valores de las constantes cinéticas para la HDO de acetofenona con Pt/Al₂O₃ a 10 bar

Parámetro	T=275°C		T=375°C	
	A	B		
Constantes cinéticas (L/gmin)	K1	0.09	0.09	0.23
	K2	0.03	0.03	6.19
	K3	0.01	0.01	-
	K4	5E-6	-	-
Coefficiente de regresión	R ²	0.9925	0.9981	0.9973

6.8.2. Modelización cinética de la hidrogenación de acetofenona en n-heptano con Pt/C

En los estudios realizados para determinar la influencia del tipo de soporte empleado con el catalizador de platino en las reacciones de HDO con acetofenona, se comprobó que el soporte que proporcionaba con este metal una actividad catalítica más estable y elevada fue el carbón activo. En estas condiciones es posible estudiar en detalle la cinética de HDO de la acetofenona, operando el reactor con distintos tiempos espaciales. Dado que en las condiciones de presión y temperatura usadas en el apartado anterior se apreció una conversión muy elevada, casi total, los estudios cinéticos se realizaron a temperaturas más bajas (260°C, 275°C y 290°C, menores que 375°C, temperatura a la que se realizó el estudio de desactivación incluido en el apartado 6.8.1.), manteniendo la presión de trabajo en 10 bar.

El producto de reacción mayoritario en todos los casos sigue siendo el etilbenceno, producto deseado de reacción por su alto índice de octano, lo que lo hace factible como biocarburante. Al trabajar a temperaturas de reacción más bajas con el fin de evitar obtener conversión casi total, con el catalizador de Pd/C, al igual que con el catalizador de Pt/Al₂O₃ se observó la formación de etilciclohexano y ciclohexilmetilcetona. Por tanto, se corroboró que a temperaturas de reacción más bajas se favorece la hidrogenación del grupo fenilo, que no se observa a 375°C.

En función de los productos obtenidos para las tres temperaturas ensayadas se han propuesto diferentes mecanismos de reacción. Para las tres temperaturas se cuantificó la formación de estireno, y se intentó incluir este intermedio de reacción en los distintos modelos, pero el ajuste fue muy malo en todos los casos, dado que las concentraciones de este compuesto eran sumamente bajas, por lo que se decidió no tener en cuenta el estireno.

Para las temperaturas de 260°C y de 275°C, el mecanismo propuesto Figura 6.69 coincide con el mecanismo B, del apartado 6.8.1. , en el que el etilciclohexano se forma únicamente por hidrogenación del grupo fenilo del etilbenceno.

Para 290°C se planteó otro mecanismo de reacción, dado que sólo se obtuvieron como productos ciclohexilmetilcetona y etilbenceno y no se observó formación de etilciclohexano. Este mecanismo de reacción se indica en la Figura 6.70.

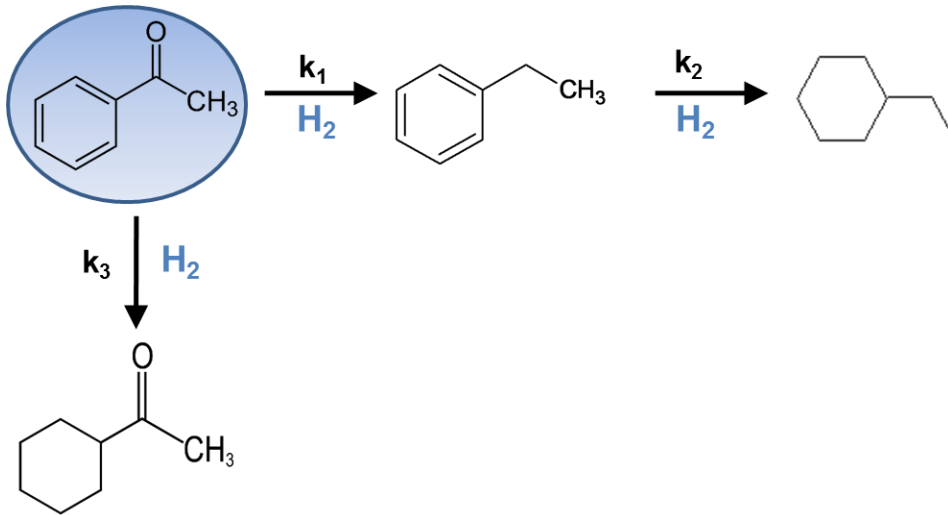


FIGURA 6.69: Mecanismo de reacción de HDO de acetofenona con Pt/C a 260°C y 275°C y 10 bar.

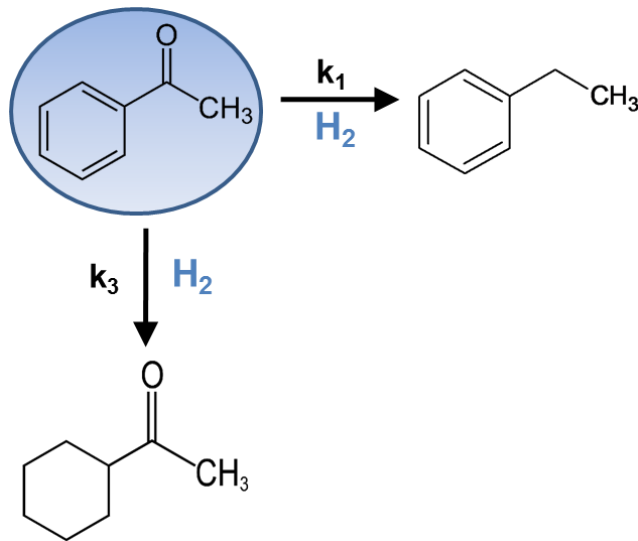


FIGURA 6.70: Mecanismo de reacción de HDO de acetofenona con Pt/C a 290°C y 10 bar

Las ecuaciones cinéticas de la velocidad reacción, suponiendo cinética de primer orden para todas las reacciones en los dos mecanismos planteados, se indican a continuación, siendo A, acetofenona, B etilbenceno, C etilciclohexano y D ciclohexilmetilcetona.

Mecanismo temperaturas de 260°C y 275°C:

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = (-r_A)_M = -k_1 C_A - k_3 C_A$$

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = (-r_B)_M = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_C}{d\tau'} = (-r_C)_M = k_2 C_B$$

$$\frac{dC_D}{d\tau'} = (-r_D)_M = k_3 C_A$$

Mecanismo temperatura de 290°C:

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = (-r_A)_M = -k_1 C_A - k_3 C_A$$

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = (-r_B)_M = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_D}{d\tau'} = (-r_D)_M = k_3 C_A$$

El reactor empleado, al igual que en el resto de experimentos es un reactor de lecho fijo, descrito en el capítulo 4, apartado 4.5, y su ecuación de diseño se incluyó en el capítulo 5, apartado 5.3.7. Se alimentó al reactor una disolución de acetofenona en n-heptano de concentración 1 mol/L e hidrógeno, a unos caudales establecidos como de referencia, de 1 mL/min para la acetofenona y para el hidrógeno 22.5 veces el estequiométrico. Se cargó en el reactor una muestra nueva de 0.1 g de catalizador Pt/C para la temperatura de 275°C, y de 0.05g para 260°C y 290°C. El catalizador se mezcló con vidrio.

Una vez comenzados los experimentos, se dejaron transcurrir 20 horas con los caudales de referencia, tiempo suficiente para comprobar la estabilidad del catalizador. A continuación se variaron los caudales de hidrógeno y de disolución de acetofenona, y se recogieron muestras cada 15 o 30 minutos, dependiendo del flujo utilizado. Los flujos se variaron de forma aleatoria para evitar los posibles efectos de histéresis, comprobando cada varios flujos mediante el caudal de referencia que la conversión se mantiene constante.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.71, la Figura 6.72 y la Figura 6.73.

Las ecuaciones propuestas por ambos modelos se han ajustado a los resultados experimentales, calculando las correspondientes ecuaciones cinéticas. Se supone flujo de tapón ideal. Las anteriores ecuaciones diferenciales, se han integrado con el paquete informático "Scientist". El procedimiento seguido se incluye en el anexo 9.1. Los valores de las constantes cinéticas calculadas se recogen en la Tabla 6.7. Los efectos difusionales, según se demostró en el apartado 5.2 del capítulo 5 se consideran despreciables, por lo que los parámetros cinéticos calculados serán intrínsecos, es decir, debidos exclusivamente a la cinética química. La calidad del ajuste del modelo a los resultados experimentales se observa en la Figura 6.71, la Figura 6.72 y la Figura 6.73.

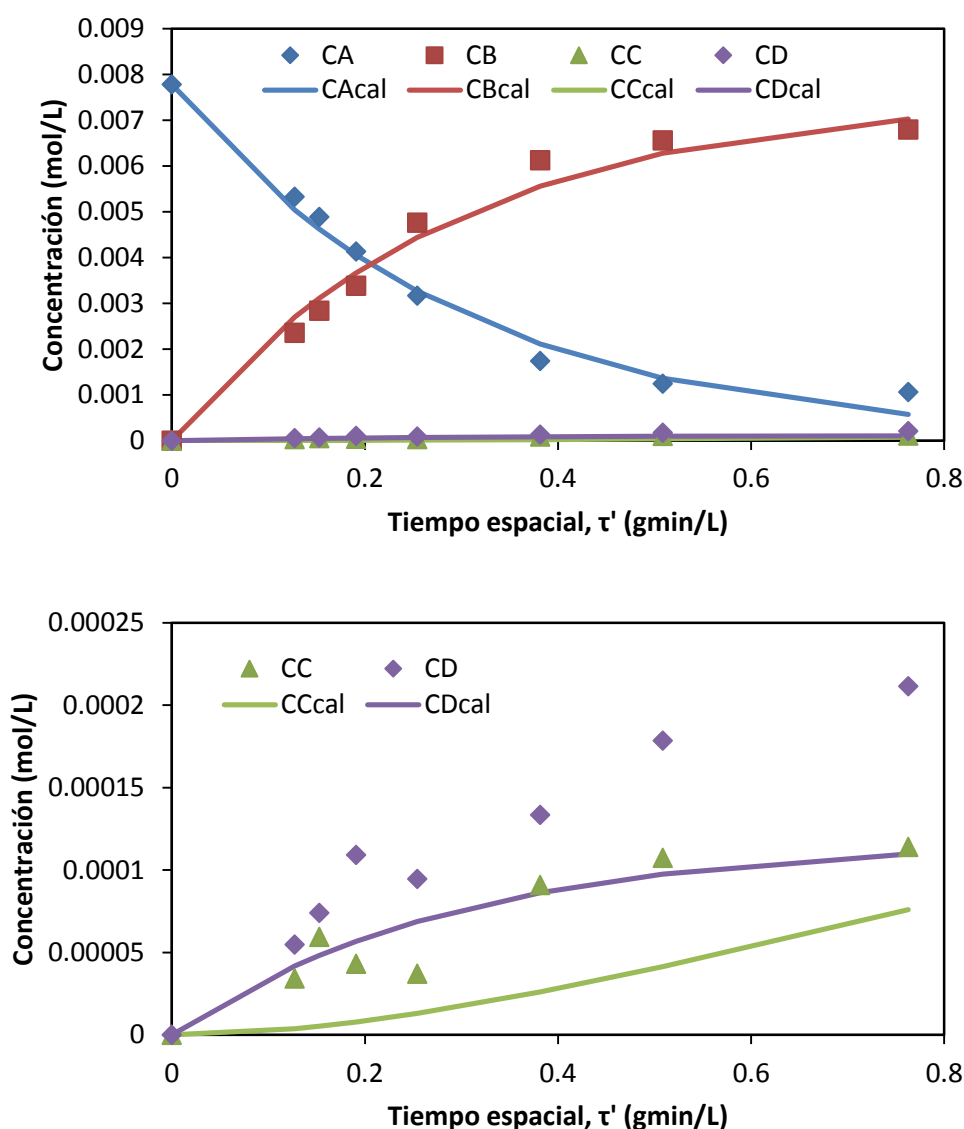


FIGURA 6.71: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 260°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = etilciclohexano y D = ciclohexilmetilcetona)

Para la menor temperatura, 260°C, se puede apreciar que el ajuste para la acetofenona y los tres productos de reacción (etilbenceno, etilciclohexano y ciclohexilmetilcetona) es en general satisfactorio. El etilciclohexano y ciclohexilmetilcetona, obtenidos en concentraciones más bajas, se han representado en otra gráfica, que permite observar que, aunque las tendencias son las mismas, el ajuste no es tan bueno, lo que podría ser debido a las bajas concentraciones con las que se trabaja.

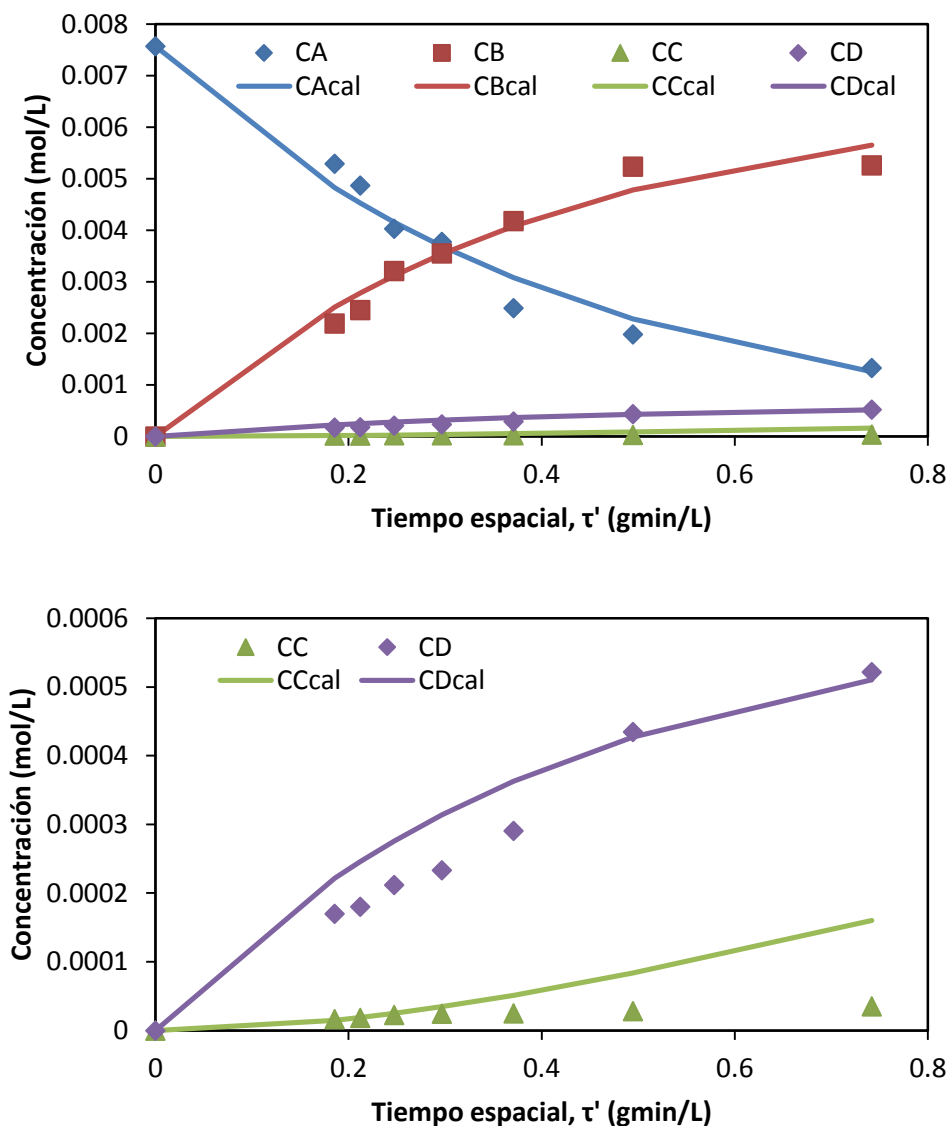


FIGURA 6.72: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 275°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno, C = etilciclohexano y D = ciclohexilmetilcetona)

Para 275°C se utiliza el mismo modelo cinético que a 260°C. Se observa también que el modelo se ajusta bien a las concentraciones experimentales, incluso para el etilciclohexano y la ciclohexilmetilcetona, que se muestran en la gráfica ampliada.

Para el experimento a la mayor temperatura, 290°C, se ha utilizado un modelo cinético distinto, dado que no se detectó etilciclohexano como producto de reacción. En la Figura 6.73 se ve como el modelo se ajusta muy bien para acetofenona, etilbenceno y etilciclohexano.

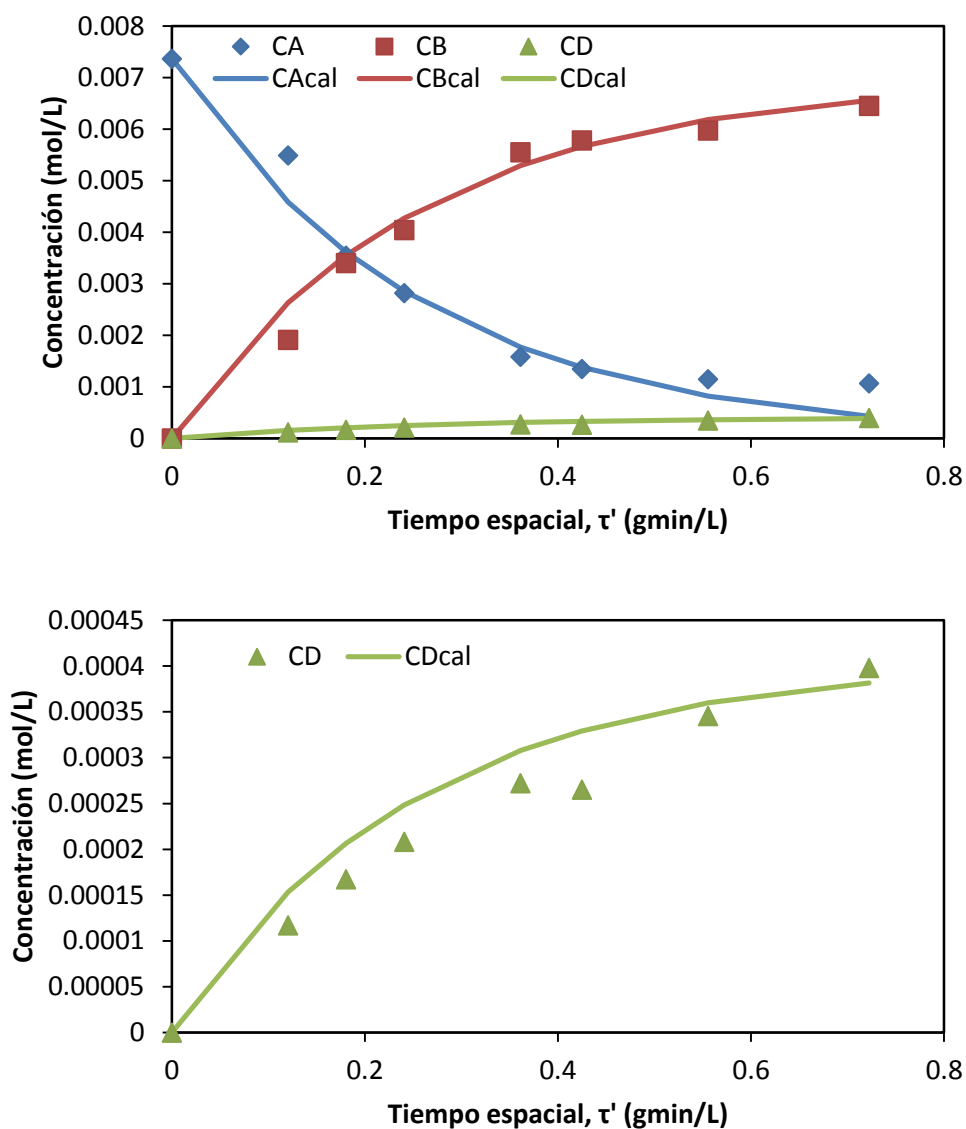


FIGURA 6.73: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para la acetofenona a 290°C y 10 bar (A = acetofenona, B = etilbenceno y D = ciclohexilmetilcetona)

TABLA 6.7: Valores de las constantes cinéticas para la HDO de acetofenona con Pt/C a 10 bar

	Parámetro	T=260°C	T=275°C	T=290°C
Constantes cinéticas (L/gmin)	K1	3.37	2.23	3.73
	K2	0.02	0.06	-
	K3	0.05	0.20	0.22
Coefficiente de regresión	R ²	0.9955	0.9945	0.9925

En la Figura 6.74 se comparan las concentraciones experimentales y calculadas para la acetofenona para las tres temperaturas de operación.

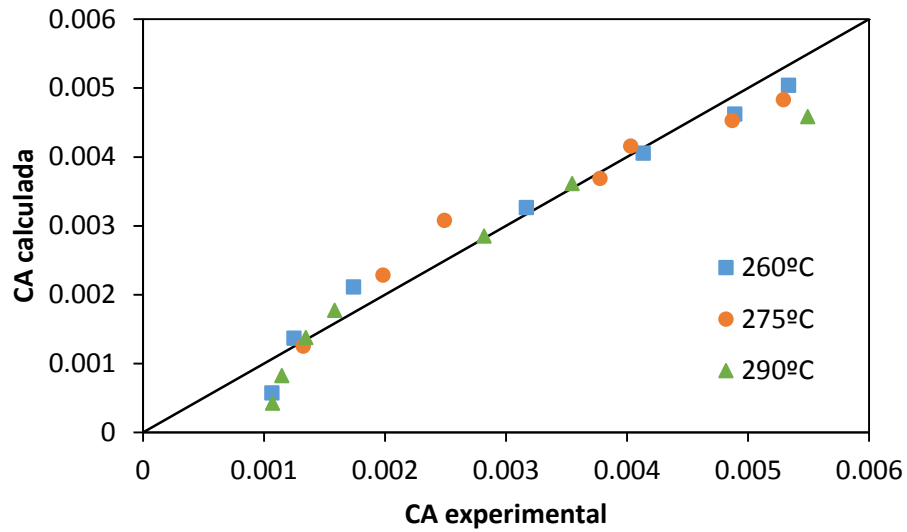


FIGURA 6.74: *Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada a 260, 275 y 290°C y 10 bar con acetofenona y Pt/C*

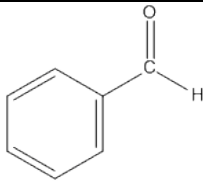
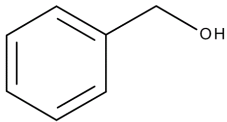
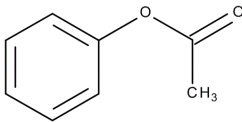
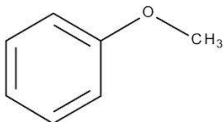
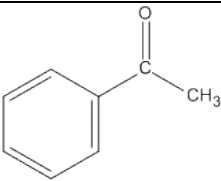
7. HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON CATALIZADORES DE PALADIO Y PLATINO SOPORTADOS

7.1. INTRODUCCIÓN.....	241
7.2. REACCIONES HDO DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADO SOBRE ALÚMINA.....	242
7.2.1. HDO de benzaldehído en n-heptano. Influencia de la temperatura.....	242
7.2.2. HDO de acetato de fenilo en n-heptano.....	248
7.2.3. Reactividad del catalizador de paladio sobre distintos grupos funcionales oxigenados.....	252
7.3. REACCIONES HDO DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE ALÚMINA	261
7.3.1. Estudios de desactivación en la HDO de benzaldehído, acetato de fenilo y anisol.....	262
7.3.2. Reactividad del catalizador de platino sobre distintos grupos funcionales oxigenados.....	273
7.4. ESTUDIOS CINÉTICOS CON CATALIZADORES DE PALADIO Y PLATINO SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA	280
7.4.1. Modelización cinética de la hidrodeshoxigenación de benzaldehído en n-heptano sobre Pd/Al ₂ O ₃	280
7.4.2. Modelización cinética de la hidrodeshoxigenación de benzaldehído en metilciclohexano sobre Pt/Al ₂ O ₃	284
7.4.3. Modelización cinética de la hidrodeshoxigenación de acetato de fenilo en n-heptano sobre Pt/Al ₂ O ₃	287

7.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se extiende el estudio de las reacciones de hidrodesoxigenación catalítica a otros compuestos modelo del aceite de pirólisis. Se han seleccionado tres compuestos con grupos funcionales diferentes a los estudiados hasta el momento (alcohol bencílico y acetofenona) TABLA 7.1. En primer lugar se ha optado por un aldehído, benzaldehído, que además de representar al grupo aldehído, es uno de los productos de reacción en la HDO de alcohol bencílico, como se había visto en el capítulo 5. También se ha seleccionado un éster, el acetato de fenilo, y el anisol o metoxibenceno, por ser compuestos muy poco estudiados en las reacciones de hidrodesoxigenación, y que habitualmente está presente en el aceite de pirólisis. Estos cinco compuestos poseen un anillo bencénico y distintos grupos funcionales (éter, alcohol, aldehído, acetona y éster), lo que permite realizar un estudio sistemático del efecto de los grupos funcionales orgánicos en la reacción de hidrodesoxigenación.

TABLA 7.1: Estructuras moleculares de los compuestos estudiados

REACTIVO	ESTRUCTURA MOLECULAR
Benzaldehído	
Alcohol bencílico	
Acetato de fenilo	
Anisol	
Acetofenona	

En este caso las reacciones se llevarán a cabo con catalizadores de paladio y platino soportados sobre alúmina. Como ya se ha visto, el platino soportado sobre alúmina y sobre carbón activo se ha comportado bien en las reacciones de HDO con alcohol bencílico y acetofenona. Por otro lado, se ha comprobado que el paladio se desactiva fuertemente en la HDO de alcohol y cetona, y se quiere conocer el comportamiento de este catalizador con otros compuestos para profundizar en las causas de su desactivación.

Las reacciones de HDO se llevaron a cabo, al igual que en el resto de los estudios, en un reactor de lecho fijo isotérmico.

7.2. REACCIONES HDO DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON PALADIO SOBRE ALÚMINA

7.2.1. HDO de benzaldehído en n-heptano. Influencia de la temperatura

Los estudios de desactivación realizados para determinar la influencia de la temperatura en las reacciones de hidrodeshidrogenación, se han realizado a una presión constante de 5 bar en todos los experimentos, estudiándose dos temperaturas de reacción, 275°C y 325°C.

Para llevar a cabo los experimentos se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de benzaldehído en n-heptano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria, con el fin de evitar que la concentración de hidrógeno disminuya apreciablemente durante la reacción. La masa del catalizador Pd/alúmina empleada en los ensayos ha sido de 0.25 g, introduciendo además en el reactor como inerte 0.25 g de vidrio. Con el fin de permitir la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm . La duración de los ensayos de desactivación ha sido de entre 50 y 100 horas.

La hidrodeshidrogenación del benzaldehído produce como productos de reacción, tolueno (T), benceno (B) y alcohol bencílico (AB). Puesto que el alcohol bencílico es un compuesto oxigenado, interesa observar la evolución de la selectividad hacia él con el tiempo, ya que es importante que la selectividad de la reacción hacia este producto sea la menor posible.

En la FIGURA 7.1 y la FIGURA 7.2, se representan las curvas de desactivación y selectividad hacia los productos de reacción a las dos temperaturas de operación ensayadas.

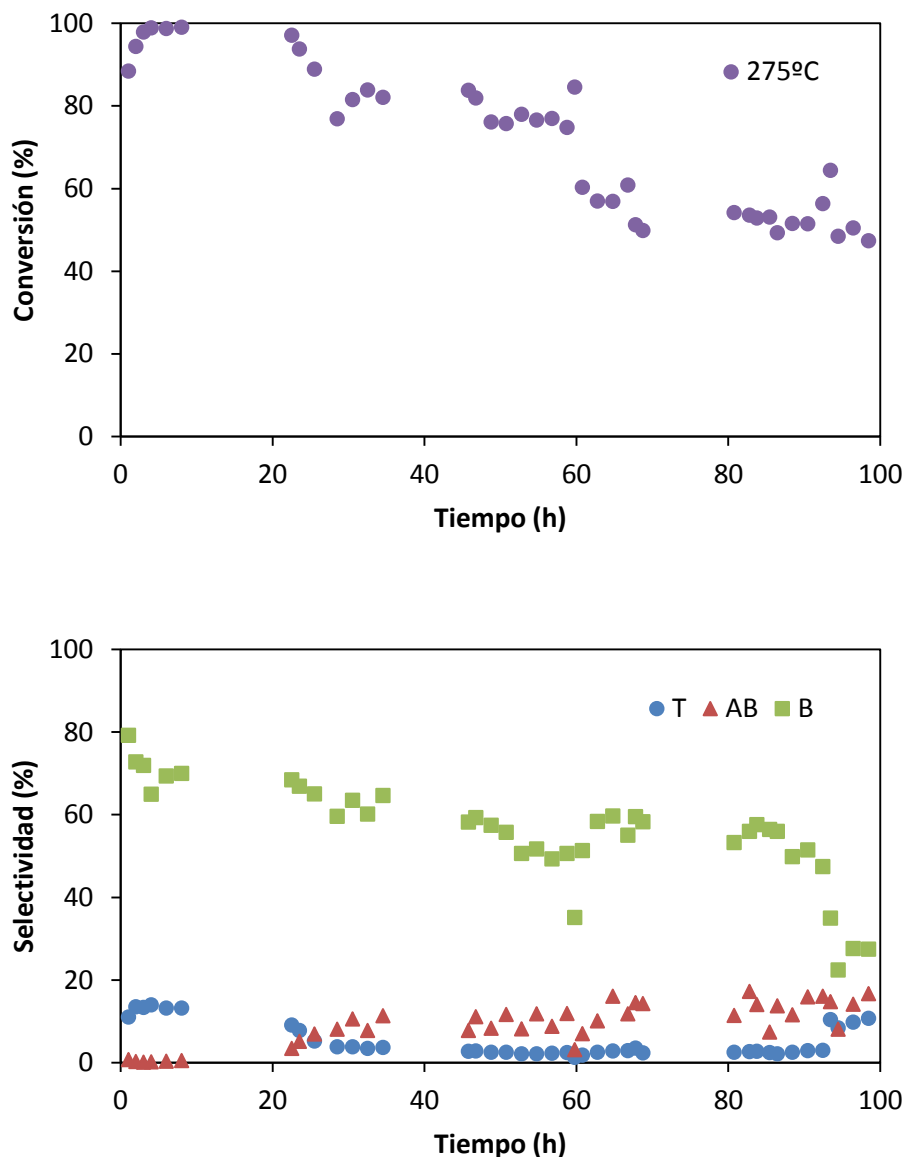


FIGURA 7.1: Curvas de conversión de benzaldehído con Pd/Al₂O₃ a T=325°C y P=5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (T = tolueno, AB = alcohol bencílico, B = benceno)

Para 275°C, se ha llevado a cabo la reacción durante 100 horas y, aunque se observan pequeñas mesetas estables, con el paso de las horas la actividad del catalizador disminuye gradualmente, llegando a alcanzar valores del 40%.

En cuanto a la conversión, para 325°C se mantiene constante frente al tiempo entre aproximadamente las 8 y las 18 horas (con una conversión de alrededor del 70%), y después entre las 20 y 50 horas de reacción con un valor del 40% aproximadamente.

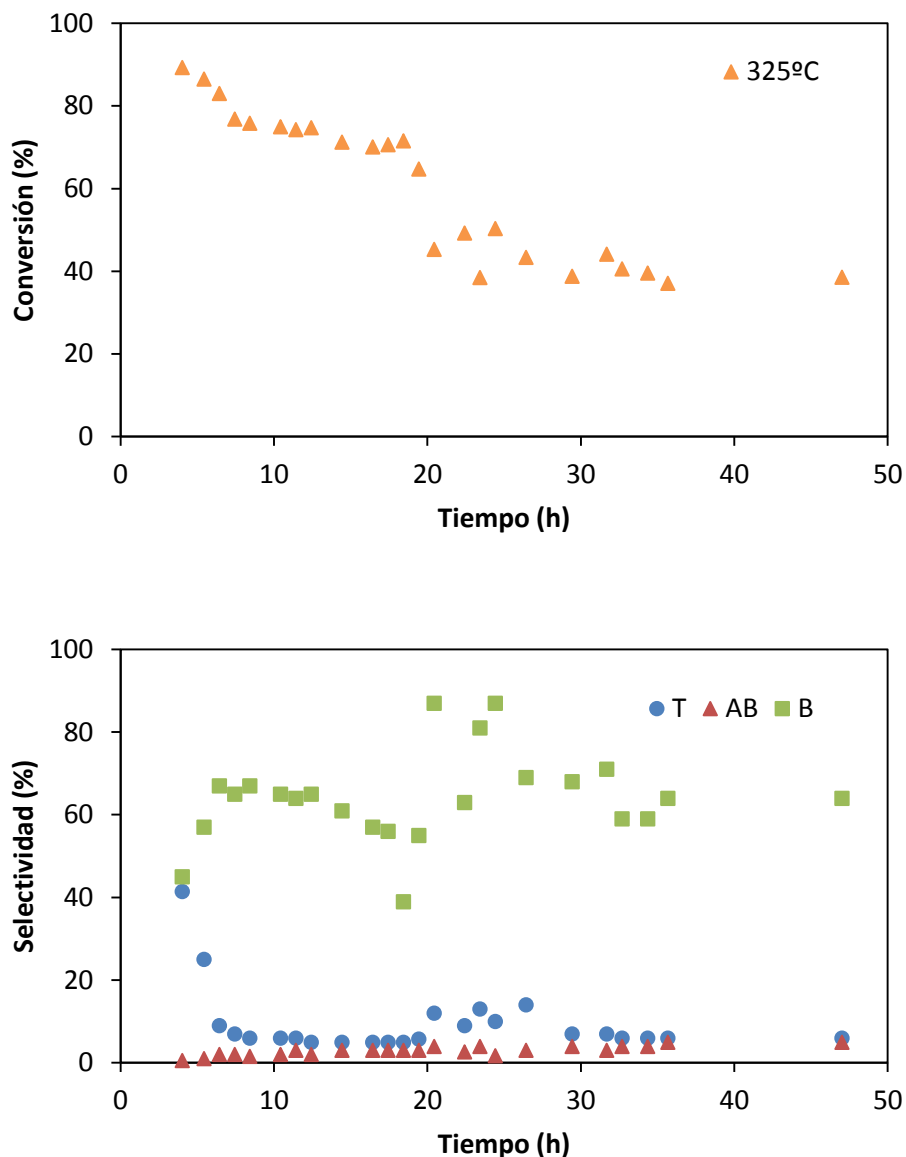


FIGURA 7.2: Curvas de conversión de benzaldehído con Pd/Al₂O₃ a t=325°C y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (t = tolueno, ab = alcohol bencílico, b = benceno)

Representando las curvas de desactivación para ambas temperaturas durante las primeras 50 horas de reacción, FIGURA 7.3, se observa que la conversión es mayor a 325°C. Es difícil comparar las estabildades porque la conversión muy alta obtenida al principio de la reacción a 325°C puede enmascarar la desactivación del catalizador.

Se observa que con el transcurso del tiempo de reacción, a 275°C la reacción se va haciendo menos selectiva hacia la formación de benceno, mientras que a 325°C los datos son más dispersos e indican poca variación con el tiempo. A 275°C (FIGURA 7.1) la selectividad hacia el

producto de reacción oxigenado (alcohol bencílico AB) es mucho mayor que a 325°C (FIGURA 7.2), obteniéndose valores para la primera temperatura cercanos al 20%, y para 325°C no alcanzándose más de un 5%.

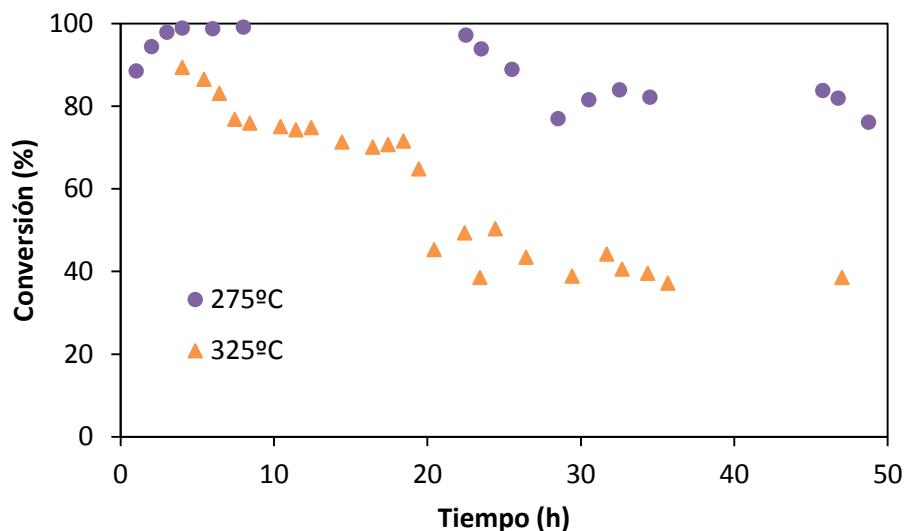


FIGURA 7.3: Curvas de conversión de benzaldehído con Pd/Al₂O₃ a T=275°C y T=325°C

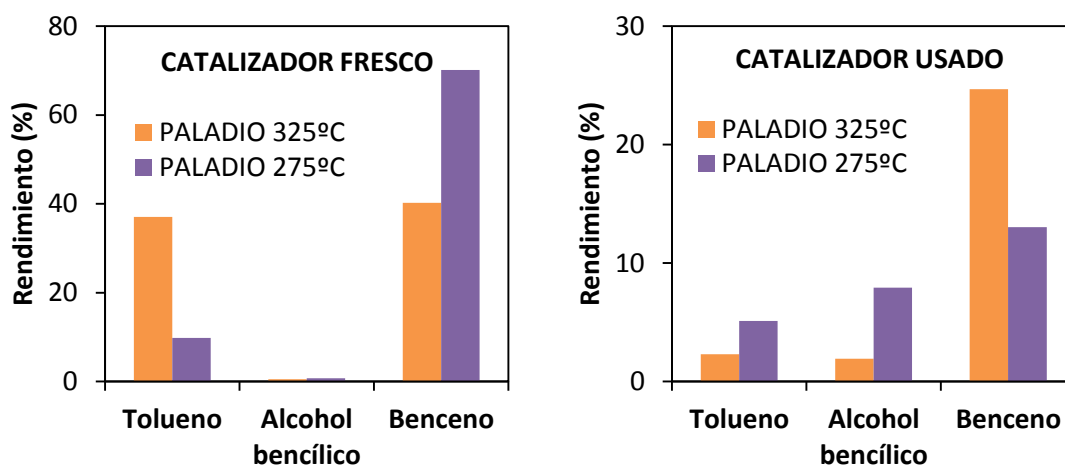


FIGURA 7.4: Rendimiento del catalizador Pd/Al₂O₃ a T=275°C y T=325°C, fresco y usado a 50 horas

Si se comparan los rendimientos de los productos de reacción del catalizador usado del benzaldehído para las dos temperaturas estudiadas, FIGURA 7.4, se observa, que a mayor temperatura el rendimiento es mayor hacia la formación de benceno por descomposición de benzaldehído. Sin embargo, aunque la formación de tolueno sea mayor para la temperatura de

275°C, los rendimientos son muy bajos en ambos casos. Esto sugiere que la eficacia de la desoxigenación es mayor a temperaturas más altas.

Para el catalizador fresco, sucede al contrario, a menor temperatura se favorece la formación de benceno por descomposición de benzaldehído, y el rendimiento hacia la formación de tolueno es menor.

- Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se han caracterizado por fisisorción con nitrógeno, para la determinación del área superficial y el volumen de poros, y oxidación a temperatura programada conectada a un espectrómetro de masas (TPO-MS) para caracterizar los depósitos carbonosos.

Las isothermas de adsorción obtenidas para las muestras de catalizador usado se recogen en la FIGURA 7.5, mientras que la isoterma de adsorción del catalizador de paladio alúmina fresco ya ha sido incluida en el capítulo 5 en la Figura 5.11.

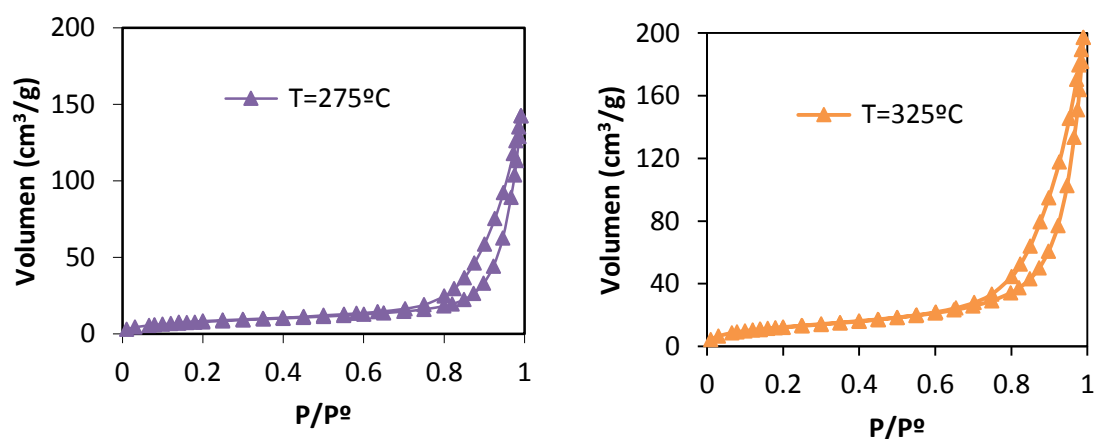


FIGURA 7.5: *Isotermas de adsorción del catalizador de Pd/Al₂O₃ usado a T=275°C y T=325°C*

Las isothermas obtenidas son de tipo IV según a clasificación de la IUPAC, es decir, corresponden a sólidos mesoporosos. Los parámetros texturales obtenidos se muestran en la TABLA 7.2.

Las áreas BET de los catalizadores usados son menores que las del catalizador fresco, especialmente para el experimento a 275°C. En cuanto al volumen de poros, se reduce prácticamente a la mitad para el caso de la reacción a 275°C, respecto del volumen de poros del

catalizador fresco ($0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$). Al igual que para el área BET, para la reacción a 325°C , el volumen de poro disminuye menos, situándose en torno a $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estas tendencias coinciden con la variación de la conversión observada.

TABLA 7.2: Parámetros texturales de los catalizadores de Pd/Al₂O₃ usados (influencia de la temperatura) y fresco en la HDO de benzaldehído

PARÁMETROS TEXTURALES	Pd/Al ₂ O ₃		
	Fresco	275 °C	325 °C
Área BET (m ² /g)	82	29	50
Volumen mesoporos (BJH, cm ³ /g)	0.43	0.22	0.31

En los experimentos de TPO con los catalizadores usados durante la reacción se han monitorizado los perfiles de concentración de CO₂ y O₂. En estos experimentos se ha programado una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde los 50°C hasta los 900°C .

Se comparando las señales de CO₂ a ambas temperaturas, FIGURA 7.6, y se observan los resultados para la emisión de CO₂, que permiten establecer algunas conclusiones sobre la naturaleza de los depósitos formados sobre la superficie del catalizador.

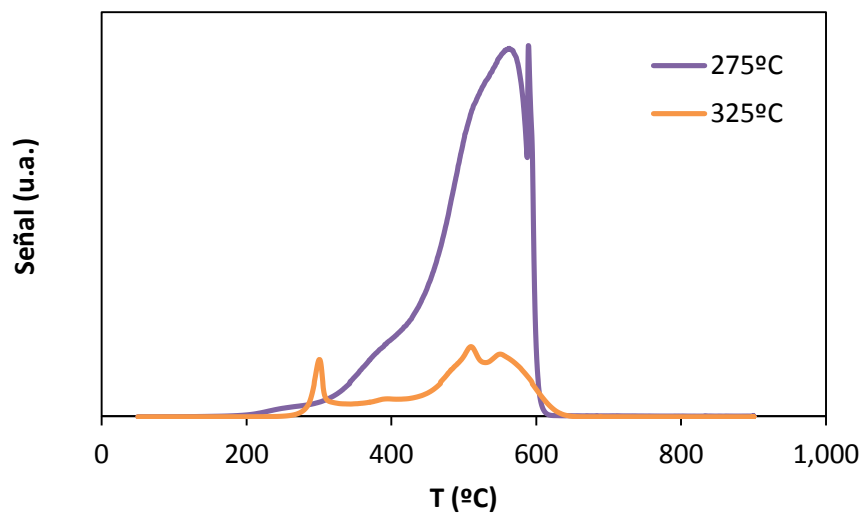


FIGURA 7.6: Comparación de perfiles TPO para el catalizador de paladio alúmina usado en la reacción de benzaldehído a $T=275^\circ\text{C}$ y $T=325^\circ\text{C}$

Para 275°C, la señal emitida por el CO₂ presenta un pico a 580°C, empezando a formarse el mismo a 300°C. A 325°C, la señal emitida por el CO₂ presenta tres picos a 290°C, 503°C y 538°C.

Se observan los distintos picos de ambas señales, y que el área correspondiente a 325°C es mucho menor. Esto indica que la reacción a 275°C origina depósitos carbonosos mayores y de distinta naturaleza que los formados a 325°C. Estos depósitos carbonosos originarían la mayor desactivación observada.

Estos datos podrían sugerir que la desactivación por coque es importante a 275°C, sin embargo a la temperatura de 375°C existe alguna otra causa de desactivación.

7.2.2. HDO de acetato de fenilo en n-heptano

Se ha estudiado la HDO de acetato de fenilo disuelto en n-heptano catalizada por paladio soportado sobre alúmina a presión y temperatura constantes de 5 bar y 325°C, temperatura a la que se obtuvieron mejores resultados en el apartado anterior. Se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de acetato de fenilo en n-heptano, con un caudal de operación en todos los casos de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno introducido ha sido de 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica necesaria. La masa de catalizador empleada ha sido de 0.25 g, introduciendo además en el reactor como inerte 0.25 g de vidrio. Con el fin de conseguir una buena separación, el tamaño de partículas del catalizador ha estado comprendido entre 100 y 250 µm y el del inerte entre 250 y 355 µm. La duración del ensayo ha sido de 90 horas aproximadamente.

Mediante GC-MS se determinó que los productos de reacción mayoritarios eran tolueno (T) y fenol (F). Los resultados se muestran en la FIGURA 7.7.

Desde el comienzo de la reacción se obtienen conversiones muy bajas de acetato de fenilo, en torno al 35%, que disminuyen progresivamente. Al cabo de 20 horas de reacción la actividad del catalizador se mantiene aproximadamente constante, pero con valores muy bajos (entre 15% y el 7%).

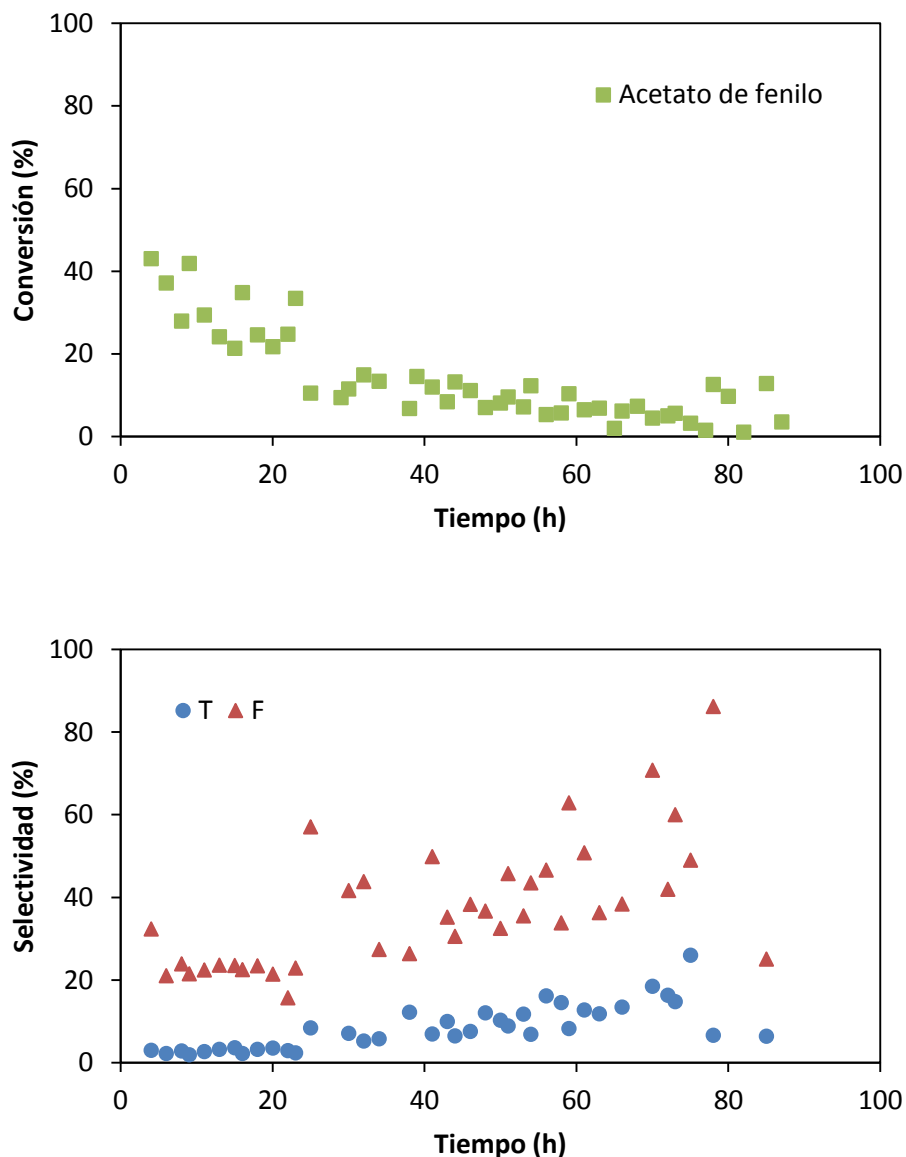


FIGURA 7.7: Curvas de conversión de acetato de fenilo con $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $T=325^\circ\text{C}$ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo ($T = \text{tolueno}$, $F = \text{Fenol}$)

En la FIGURA 7.8 se comparan los resultados obtenidos para el benzaldehído y el acetato de fenilo. Se observa que la conversión es mayor para el benzaldehído. Aunque en este caso, es difícil comparar la desactivación dado el distinto tiempo de reacción para ambos compuestos.

Una vez estudiada la HDO de benzaldehído y acetato de fenilo empleando un catalizador de paladio soportado sobre alúmina, se han caracterizado muestras de los catalizadores para determinar las posibles causas que provocan la desactivación del catalizador. Las técnicas de caracterización empleadas han sido fisorción con nitrógeno, para la determinación del área

superficial y el volumen de poros, y oxidación a temperatura programada conectada a un espectrómetro de masas (TPO-MS). La primera técnica se ha realizado tanto para los catalizadores frescos como para los usados, mientras que la caracterización por TPO-MS, sólo se ha aplicado a los catalizadores utilizados en la reacción.

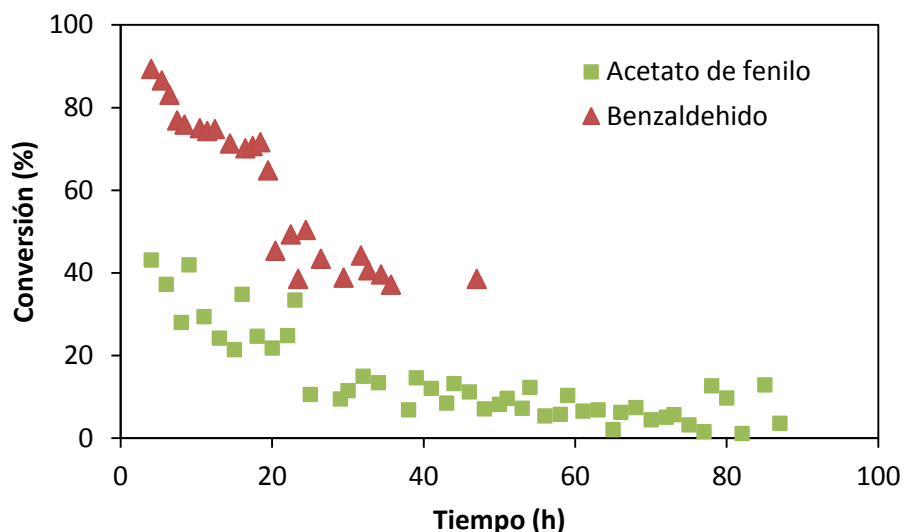


FIGURA 7.8: Curvas de conversión de benzaldehído y acetato de fenilo con Pd/Al₂O₃ a T=325°C y P=5 bar

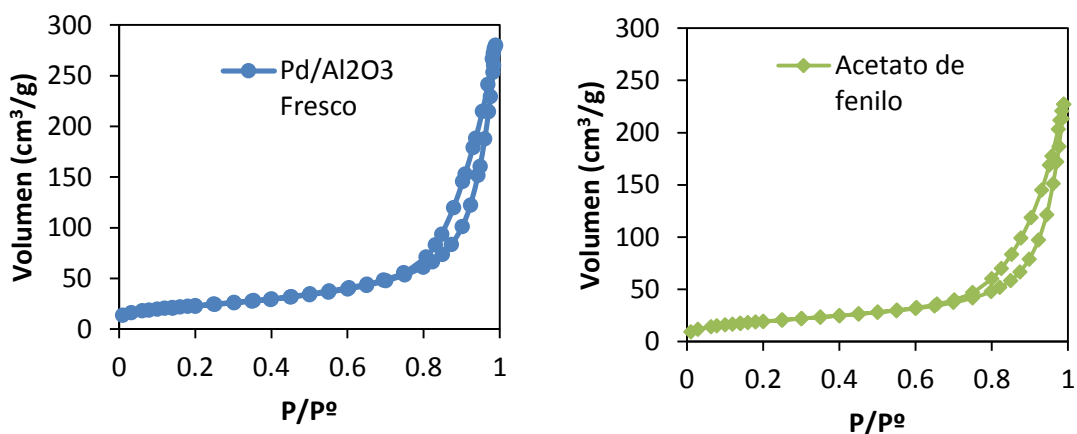


FIGURA 7.9: Isoterma de adsorción del catalizador usado de Pd/Al₂O₃ en la HDO de acetato de fenilo a T=325°C

La isoterma correspondiente al catalizador usado en la HDO de benzaldehído a 325°C en la FIGURA 7.5,, y al usado en la HDO de acetato de fenilo en la FIGURA 7.9.

La isoterma de la FIGURA 7.9 es del tipo IV, que corresponde con los sólidos mesoporosos.

Los parámetros texturales se recogen en la TABLA 7.3 Los catalizadores usados tienen menos área superficial y volumen de poros. La disminución del área superficial para benzaldehído es mucho mayor que para el acetato de fenilo. En cuanto a los datos del volumen de poros del catalizador, se observa que ambos catalizadores usados presentan valores algo menores que el catalizador fresco y muy próximos entre si.

TABLA 7.3: Parámetros texturales de los catalizadores de Pd/Al₂O₃ usados (influencia del compuesto oxigenado) y fresco

PARÁMETROS TEXTURALES	Pd/Al ₂ O ₃		
	Fresco	Benzaldehído	Acetato de fenilo
Área BET (m ² /g)	82	50	70
Volumen mesoporos (BJH, cm ³ /g)	0.43	0.31	0.35

Después de realizar los análisis de fisiorción con nitrógeno, los catalizadores usados se estudiaron mediante oxidación a temperatura programada, monitorizándose los perfiles de concentración de CO₂ y O₂.

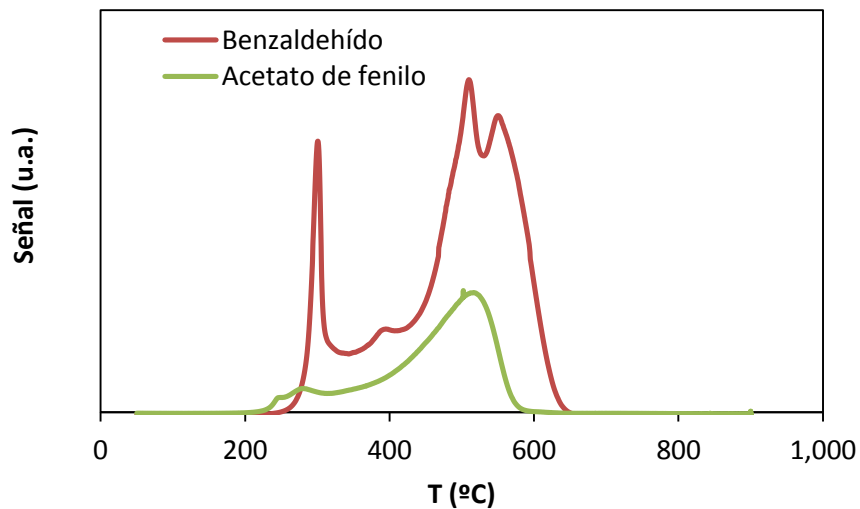


FIGURA 7.10: Comparación de la señal de CO₂ para el catalizador de Pd/Al₂O₃ en las reacciones de HDO con benzaldehído y acetato de fenilo

Para llevar a cabo los análisis se estableció una rampa de temperaturas de 5°C/min, desde 50°C hasta 900°C. En la FIGURA 7.10 se muestran las señales de emisión de CO₂ para ambos compuestos. El catalizador empleado en la HDO de acetato de fenilo presenta una menor señal de CO₂, al igual que presentaba una menor reducción del área BET y del volumen de poros. La señal emitida por el CO₂ presenta un único pico de emisión a 519°C. En el caso del benzaldehído, la señal de CO₂ es mayor y, además, como ya se comentó, presenta 3 picos.

7.2.3. Reactividad del catalizador de paladio sobre distintos grupos funcionales oxigenados

El catalizador de paladio soportado sobre alúmina, se ha estudiado a lo largo de la tesis en la hidrodesoxigenación catalítica de cuatro compuestos aromáticos oxigenados distintos, alcohol bencílico, acetofenona, benzaldehído y acetato de fenilo.

El grupo carbonilo presente en aldehídos y cetonas (benzaldehído y acetofenona en nuestro caso) puede ser fácilmente reducido al alcohol correspondiente, mediante catalizadores heterogéneos, como los basados en metales nobles. Los catalizadores de Pd de manera general son muy activos en la hidrogenación de dobles y triples enlaces carbono-carbono, mientras que suelen tener una actividad más baja para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y de enlaces C = O. Aunque esto sería más cierto para el caso de aldehídos o cetonas alifáticos (Procházková y cols., 2007).

Las condiciones de operación para los cuatro experimentos realizados han sido las mismas, 325°C y 5 bar, y el disolvente empleado ha sido el mismo, n-heptano, salvo para el alcohol bencílico que ha sido metilciclohexano como ya se ha comentado en el capítulo 5. En la FIGURA 7.11 se representan las curvas de desactivación para los cuatro compuestos. Se observa como el benzaldehído es el compuesto que mantiene una estabilidad a una conversión media, entorno al 40%. Acetato de fenilo y acetofenona, presentan un comportamiento similar en cuanto a su conversión, es obtiene una estabilidad para ambos pero con valores de conversión bajos, próximos al 10% con ambos compuestos.

Al observar el tipo de productos de reacción formados en las reacciones de HDO de los cuatro reactivos estudiados, se observa que en ninguna de los casos se produce la hidrogenación del anillo aromático, así, únicamente se obtienen compuestos aromáticos como productos de reacción. El Pd en las condiciones de operación estudiadas no resulta efectivo para la

hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y su transformación en los hidrocarburos cíclicos correspondientes, como se confirma con los estudios realizados por (Procházková y cols., 2007).

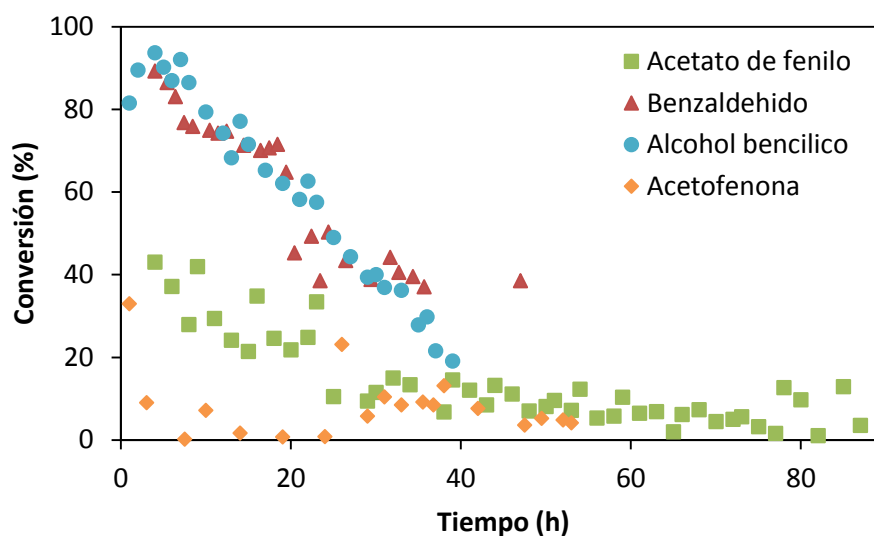


FIGURA 7.11: Comparación de las curvas de desactivación de acetato de fenilo, benzaldehído, alcohol bencílico y acetofenona con Pd/Al₂O₃ a T=325°C y P=5 bar

En la reacción de HDO con acetato de fenilo se obtienen como productos de reacción tolueno y fenol. En la reacción de HDO de benzaldehído se obtienen como productos de reacción benceno, producto mayoritario, alcohol bencílico y tolueno. En la reacción de HDO de alcohol bencílico se obtienen como productos, benzaldehído, tolueno y benceno. En la reacción de HDO de acetofenona se obtiene etilbenceno como componente mayoritario (80%) y estireno.

El tolueno, T, en la FIGURA 7.12, representa las características de un producto de reacción secundario, alcanzando sus mayores valores a conversiones altas, aunque al no tener datos de los valores de selectividad a conversiones más bajas del 30%, también se podría pensar que parte del tolueno se produce por hidrogenólisis directa del enlace C=O. Procházková y cols., estudiaron la HDO de benzaldehído con catalizadores de paladio soportados, a temperaturas entre 30-130°C, y presiones entre 10-60 bar, y propusieron que la transformación de benzaldehído en tolueno se producía por dos mecanismos diferentes, por directa hidrogenólisis del enlace C=O así como por hidrogenación seguida de división hidrogenolítica. (Procházková y cols., 2007)

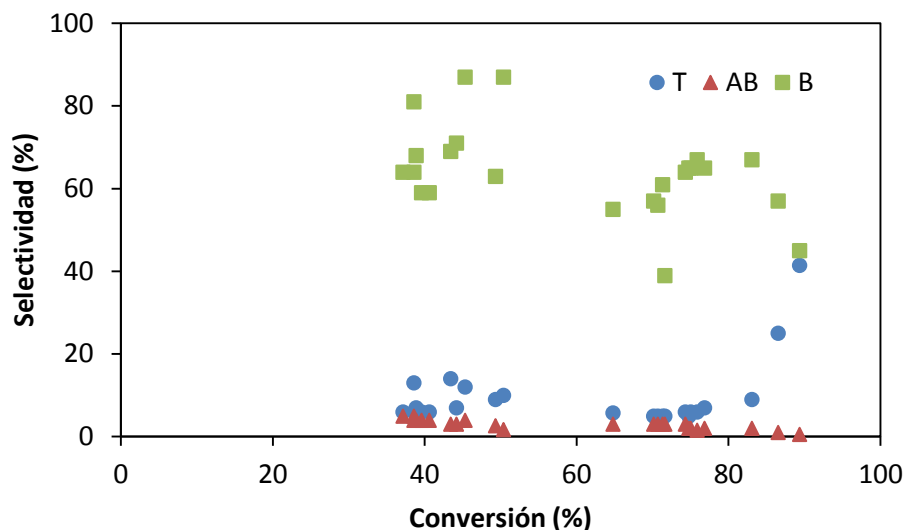


FIGURA 7.12: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de benzaldehído a 325°C y 5 bar de Pd/Al₂O₃ (T = tolueno, B = benceno y AB = alcohol bencílico)

Con el alcohol bencílico, AB, sucede lo contrario, se trata de un producto de reacción primario, éste se produce a partir de la hidrogenación del grupo carbonilo del aldehído, obteniéndose el alcohol correspondiente, así su curva alcanza un valor de selectividad mínimo a la mayor conversión observada. La formación del alcohol bencílico se forma así vía nucleofílica donde la función del grupo carbonilo se activa sobre la superficie metálica del catalizador. (Chen, 2013) Para el compuesto B, benceno, se recogen datos con bastante inestabilidad, las altas selectividades observadas para este compuesto, sugieren que éste se pueda formar por dos vías, por demetilación del grupo carbonilo junto con la formación de CO además de benceno, en este caso el benceno sería otro producto primario. La segunda vía de formación sería la hidrogenación del tolueno formado por transmetilación para obtener benceno.

Una disminución en la temperatura de operación en 50°C, no supuso la formación de otros productos de reacción diferentes. Las conclusiones que se podrían extraer de la FIGURA 7.13, sería que el alcohol bencílico resulta ser como ya se había comentado un producto intermedio de reacción, para la formación del tolueno. Y el benceno, sería el segundo producto final, producido más obviamente por demetilación del grupo carbonilo del benzaldehído. La variación de la temperatura no supuso una variación considerable en las selectividades obtenidas de los distintos productos de reacción.

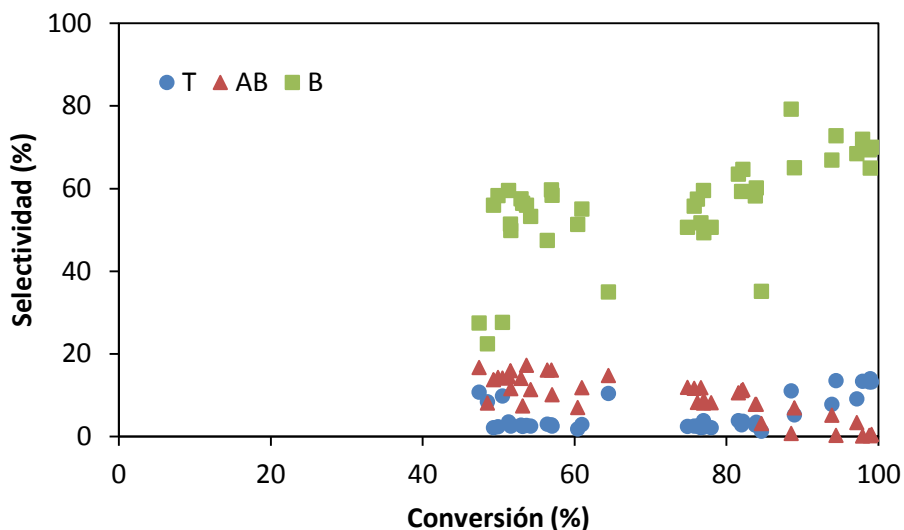


FIGURA 7.13: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de benzaldehído a 275°C y 5 bar de Pd/Al₂O₃ (T = tolueno, B = benceno y AB = alcohol bencílico)

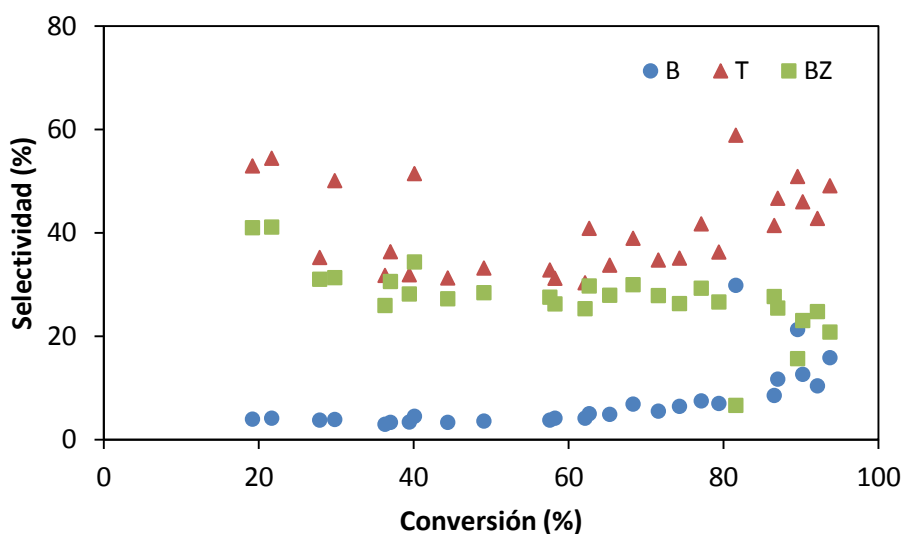


FIGURA 7.14: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de alcohol bencílico a 325°C y 5 bar de Pd/Al₂O₃ (T = tolueno, B = benceno y BZ = benzaldehído)

Con el alcohol bencílico FIGURA 7.14, producto de reacción de la anterior reacción de HDO estudiada, se plantea el mismo mecanismo de reacción que para el benzaldehído, por tratarse de la misma reacción, pero en este caso el reactivo sería el alcohol. Se puede observar como el benzaldehído se ajusta al comportamiento de un producto de reacción primario, producto

obtenido por hidrogenación del enlace C=O del benzaldehído. El benceno, B, aumenta su selectividad a altas conversiones, corroborando el hecho de que se trata de un producto de reacción secundario, formado por demetilación del grupo carbonilo del benzaldehído formado. El tolueno, T, en este caso, es sobre el qué más dudas se observan. De los datos obtenidos por la HDO del benzaldehído, se podría decir, que el tolueno se formaría por hidrogenación del alcohol bencílico, sería por tanto otro producto primario de reacción, tratándose así del producto mayoritario.

Tanto en la reacción de alcohol bencílico como en la de benzaldehído los productos de formación deseados serían el tolueno y el benceno, compuestos aromáticos no oxigenados, con alto valor como biocombustibles. El paladio, además como se indicado favorece la no hidrogenación del anillo aromático, no produciendo metilciclohexano o ciclohexano, compuestos con menor índice de octano que benceno y tolueno y por tanto, siendo menos interesantes para su uso como biocombustibles, además de favorecer un mayor consumo de hidrógeno durante la reacción por la hidrogenación de los correspondientes anillos aromáticos.

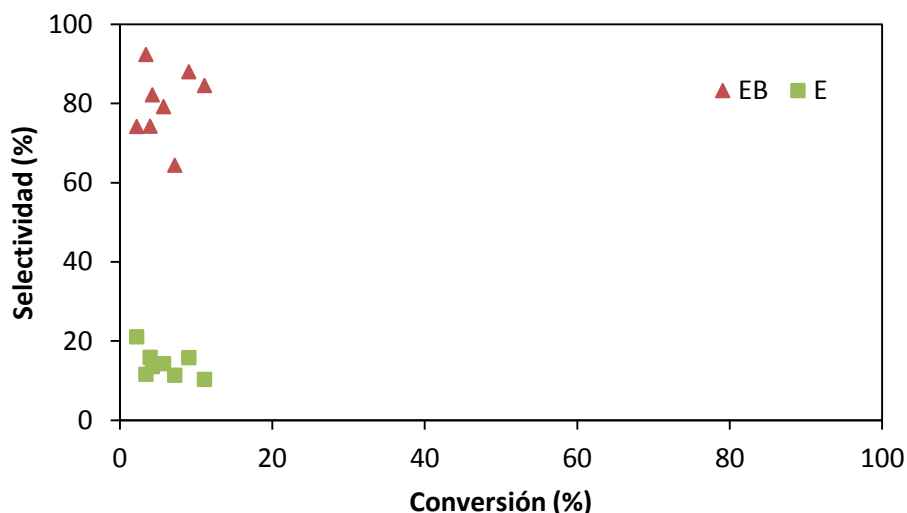


FIGURA 7.15: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetofenona a 325°C y 5 bar de Pd/Al₂O₃ (EB = etilbenceno y E = estireno)

Los únicos productos de reacción obtenidos en la reacción de HDO de acetofenona con paladio alúmina, han sido estireno y etilbenceno. A la vista de la FIGURA 7.15, se puede observar que el estireno es un producto primario de reacción, formado por hidrogenación del grupo

carbonilo seguida de una deshidratación del alcohol formado no observado (1-feniletanol) y producción de estireno. Laurent y Delmon, también observaron la hidrogenación directa del grupo carbonilo en el estudio de 4-metilacetofenona a 400°C con catalizadores de CoMo y NiMo soportados sobre alúmina, explicando la obtención de metiletilbenceno como único producto de reacción por la rápida hidrogenación del alcohol, seguida de la deshidratación sobre el soporte de alúmina. (Laurent y Delmon, 1994) Ellos consideraron que la alta temperatura junto con el soporte de alúmina favorecieron la no aparición de productos intermedios. En nuestro caso, la temperatura de reacción, 325°C, es menor, justificando de este modo la formación de estireno como producto intermedio de reacción, aunque en todo caso se trata de un producto minoritario. La formación de estireno en nuestra reacción, contradice la afirmación hecha en otro estudio por Huang Jun y cols. donde relacionan la formación de estireno con el uso de un disolvente prótico polar. Afirmando que el uso de esos disolventes permite estabilizar los carbocationes de alcoholes secundarios formados para su deshidratación durante la reacción. En nuestro caso, se ha empleado un disolvente no polar, n-heptano, lo que contradice los hechos observados por Huang Jun y cols. (Huang y cols., 2011).

El etilbenceno podría o formarse por hidrogenación del doble enlace del estireno, o bien por hidrogenólisis directa del enlace C=O del grupo carbonilo. Los altos valores de selectividad observados pueden sugerir que el etilbenceno se podría estar formando por las dos vías, por desoxigenación directa, siendo así otro producto primario de reacción, lo que concuerda con la forma de la curva observada en la FIGURA 7.15, y se puede formar también por hidrogenación del enlace C=C del estireno, siendo así un producto secundario. Chen Ching-Shiuen en su grupo de investigación, observó, que el oxígeno adsorbido podría promover la formación de etilbenceno sobre la superficie de paladio incluso a temperatura ambiente. Así el enlace de C-H del grupo metilo de la acetofenona puede ser activado por el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, formando un intermedio de reacción, que es rápidamente hidrogenado a etilbenceno. Además en este caso el 1-feniletanol, no observado en nuestra reacción, no es necesario como intermedio para la formación de etilbenceno. Además la fuerte pérdida de actividad del catalizador de paladio, parece no influir sobre la alta selectividad recogida para etilbenceno, cercana al 85%. Esto también concuerda con lo observado por Ching-Shiuen. (Chen y Chen, 2004)

La hidrogenación del grupo carbonilo mediante un catalizador de paladio soportado sobre alúmina, se ha estudiado con tres reactivos diferentes, observándose varias coincidencias para los tres compuestos investigados.

El paladio no es selectivo para la hidrogenación del anillo aromático en ninguno de los casos, bajo las condiciones de operación estudiadas. La temperatura de 325°C está relacionada con la no hidrogenación del anillo aromático, ya que otros estudios a menor temperatura en esta tesis concretamente han revelado la hidrogenación del grupo fenilo. Temperaturas altas, favorecen por tanto la no hidrogenación del anillo aromático. Esto también ha sido observado por otros autores. (Procházková y cols., 2007)(Huang y cols., 2011)(Chen y cols, 2012)(Chen, 2013)

Además hay estudios que relacionan la energía de activación para la protonación del anillo aromático con la acidez Brønsted. Así, la presencia de centros ácidos de Brønsted conduce a una menor energía de activación. Concretamente, el Pd/SA-70 presenta centros ácidos Brønsted lo que le permite promover la interacción entre el hidrógeno activo y el anillo aromático activado en la reacción de hidrogenación (Huang y cols., 2011). En nuestro caso, el catalizador de paladio alúmina, difiere del anteriormente comentado, Pd/SA-70, en cuanto al número de centros ácidos Brønsted, siendo en nuestro catalizador menor, lo que justifica la no presencia de reacciones de hidrogenación del anillo aromático, unido a las altas temperaturas empleadas en el estudio. Huang, también realizó esta comparación de diversos catalizadores de paladio con distinto número de centros ácidos, donde observó, que al disminuir la capacidad del catalizador de ceder protones, disminuía la interacción entre el hidrógeno y el anillo aromático en la reacción de hidrogenación, no observándose la hidrogenación del anillo.

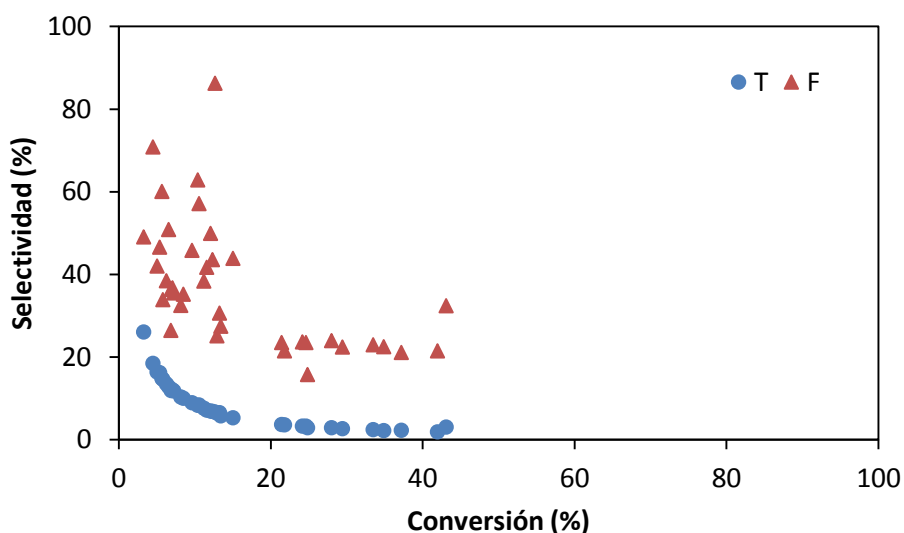


FIGURA 7.16: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetato de fenilo a 325°C y 5 bar de Pd/Al₂O₃ (T = tolueno y F = fenol)

Con el catalizador de paladio soportado sobre alúmina se obtienen como productos de la HDO del acetato de fenilo tolueno y fenol, siendo la actividad catalítica muy baja durante todo el experimento, debido a la fuerte desactivación sufrida sobre el catalizador. En la FIGURA 7.16, se puede observar como el fenol y el tolueno presentan curvas características de productos primarios de reacción. Como con los anteriores reactivos, en este tampoco se observa hidrogenación del anillo aromático, ya que la temperatura de operación sigue siendo 325°C, temperatura de reacción alta, que como ya se ha comentado inhibe la hidrogenación del grupo fenilo en todas la reacciones estudiadas.

El acetato de fenilo, según la revisión bibliográfica que hemos realizado no ha sido estudiado como compuesto modelo en las reacciones de hidrodesoxigenación, dificultando por tanto, la discusión de los datos aportados en esta tesis doctoral para este reactivo.

El soporte de carbón activo se sustió por el de alúmina, para la reacción de HDO de alcohol bencílico y acetofenona. No produciendo una mejora en la actividad del catalizador como ya se puntualizó en el capítulo 5 de esta tesis doctoral. En cuanto a los productos de reacción formados con ambos soportes se detallan a continuación, en la FIGURA 7.17 y la FIGURA 7.18.

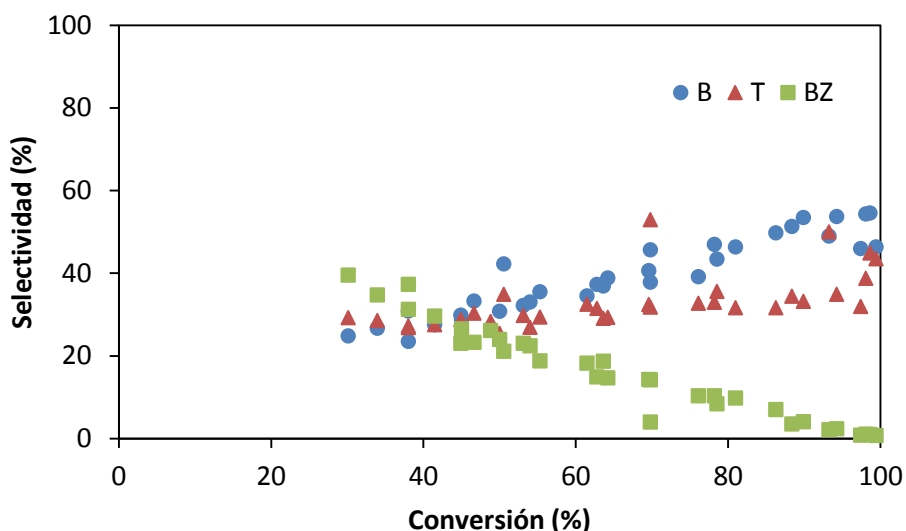


FIGURA 7.17: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de alcohol bencílico a 325°C y 5 bar de Pd/C (B = benceno, T = tolueno y BZ = benzaldehído)

Los productos de reacción son los mismos que los obtenidos con el soporte de alúmina, observándose que el benzaldehído, al igual que con la alúmina se trata de un producto de reacción primario, siendo el intermedio de reacción para la formación de benceno, cuya curva

de selectividad es característica de un producto de reacción final, aumentando su selectividad a conversiones altas. Los datos de selectividad del tolueno permanecen prácticamente estables al aumentar la conversión de la reacción, sólo se aprecia un ligero aumento a conversiones altas.

Al igual que sucede con el alcohol bencílico el cambio de soporte no influye sobre los productos de reacción obtenidos para la HDO de acetofenona. En este caso, se vuelven a obtener etilbenceno y estireno, evidenciando que el estireno se trata de un producto intermedio de reacción para la formación de etilbenceno, que sería el producto final obtenido.

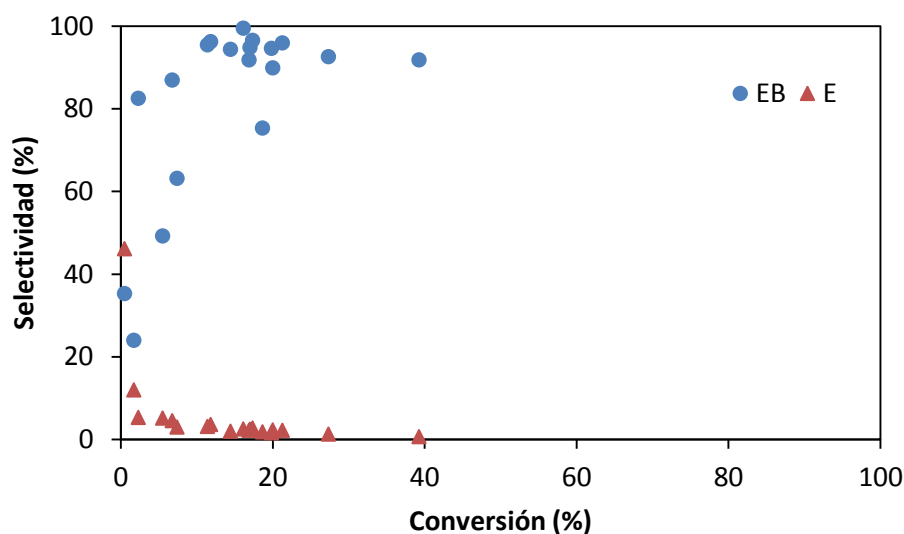


FIGURA 7.18: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetofenona a 325°C y 5 bar de Pd/C (EB = etilbenceno y E = estireno)

En el caso del benzaldehído, el cambio de soporte proporciona una mayor selectividad hacia la formación de benceno, debido a la mayor eficacia para la hidrogenación del enlace C=O del benzaldehído (intermedio de reacción), y posteriormente se produce la metilación para la formación del benceno. El soporte de carbón activo resulta más efectivo para la reacción de metilación de formación del benceno, ya que las selectividades de este compuesto son mayores que las obtenidas con el soporte de alúmina. El tolueno no disminuye su selectividad a altas conversiones, por lo que el benceno producido únicamente se produce por vía metilación del benzaldehído, no a través del tolueno formado. Las selectividades de tolueno no se ven afectadas al variar el soporte del catalizador. Mayores selectividades para el tolueno fueron obtenidas al emplear como soportes distintas zeolitas, ZMS-5 y beta, (94% en el caso de

Pd/beta), al compararlas con un soporte de carbón activo (29%), lo que indica que la acidez del soporte juega un papel importante durante la reacción. (Procházková y cols., 2007)

Procházková no observó formación de benceno durante su estudio con el catalizador de paladio soportado sobre carbón activo, sin embargo, Chen, que empleo como soporte alúmina si observó formación de benceno, y propuso que este se producía directamente a través del benzaldehído, debido al a adsorción del benzaldehído sobre los centros ácidos y la posterior disociación del enlace C-C sobre los centros metálicos del catalizador (Haffad y cols., 1997)(Saadi y cols., 2006)(Chen, 2013).

El soporte de carbon activo, parece no favorecer tampoco las reacciones de hidrogenación del grupo fenilo, al igual que sucedió con la alúmina, bajo las condiciones de operación estudiadas.

7.3. REACCIONES DE HDO DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES CON CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA

El buen comportamiento del catalizador de platino alúmina en las reacciones de hidrodesoxigenación con acetofenona y alcohol bencílico estudiadas en los capítulos 5 y 6, hace pensar que este también podría comportarse de manera satisfactoria con otros reactivos modelo de los encontrados en el aceite de pirólisis. Se estudiará la HDO de benzaldehído, acetato de fenilo y anisol con el catalizador de platino soportado sobre alúmina.

En el capítulo anterior, el disolvente utilizado con el benzaldehído es n-heptano, pero en este caso se va emplear como disolvente metilciclohexano, ya que ha sido el disolvente empleado en los estudios de HDO de alcohol bencílico del capítulo 5, y como se ha confirmado que el mecanismo de reacción es el mismo, por tratarse de una reacción reversible entre ambos reactivos estudiados (alcohol bencílico y benzaldehído), se ha decido emplear el mismo tipo de disolvente.

Se alimentarán al reactor disoluciones 1 mol/L, utilizando como disolvente de benzaldehído en metilciclohexano para el benzaldehído y n-heptano para el acetato de fenilo y el anisol, con un caudal de 0.5 mL/min. El flujo de hidrógeno es 22.5 veces superior al necesario estequiométricamente, la temperatura de operación 325°C, y la presión 5 bar durante todos los experimentos. La masa de catalizador empleada es de 0.25g, y además se introducirá también

como inerte 0.25g de vidrio. Con el fin de facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador será el mismo, comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm . La duración de los experimentos ha sido de 60 horas aproximadamente.

7.3.1. Estudios de desactivación en la HDO de benzaldehído, acetato de fenilo y anisol

La hidrodeshidrogenación de benzaldehído, como ya se ha comentado, da como productos de reacción, tolueno (T), benceno (B) y alcohol bencílico (AB).

La curva de desactivación para la HDO del benzaldehído, FIGURA 7.19, presenta dos mesetas en las que la actividad del catalizador permanece aproximadamente constante. La primera se produce durante las primeras horas de la reacción, y la segunda entre las 18 y las 30 horas. A partir de ese momento la conversión desciende de manera muy suave hasta el final del experimento.

En cuanto a la selectividad de la reacción, durante las primeras horas la selectividad hacia la formación de alcohol bencílico (producto que puede producir la desactivación del catalizador) es baja y estable, pero durante las últimas horas, cuando la conversión comienza a descender suavemente, la selectividad hacia éste aumenta ligeramente. Respecto a los otros dos productos de la reacción, en las primeras horas es muy selectiva hacia la formación de benceno, y luego se hace más selectiva hacia el tolueno.

En la FIGURA 7.20 se representan las curvas de desactivación y selectividad de la reacción de HDO de acetato de fenilo en n-heptano. Aunque durante las primeras 20 horas hay una cierta pérdida de actividad del catalizador, a partir de ese momento se aprecia una zona en la que la conversión se mantiene constante o varía muy suavemente con el tiempo de reacción, con valores comprendidos entre 60-70% hasta el final del experimento.

En la segunda gráfica es claro que durante las primeras 20 horas, en las que se produce el descenso de actividad, aumenta la selectividad hacia el fenol, alcanzando valores cercanos al 80% a las 20 horas de reacción. El otro producto de reacción obtenido ha sido el benceno, cuya selectividad desciende muy suavemente, con valores de aproximadamente 15%.

Se observa que los productos formados en la HDO del acetato de fenilo con el catalizador de platino han sido benceno y fenol, mientras que con el catalizador de paladio (capítulo 7.2), se

obtuvo tolueno y fenol. Lo que sucede con el platino, parece lógico, sin embargo, la formación de tolueno con el catalizador de paladio parece estar relacionada con un mecanismo específico del paladio.

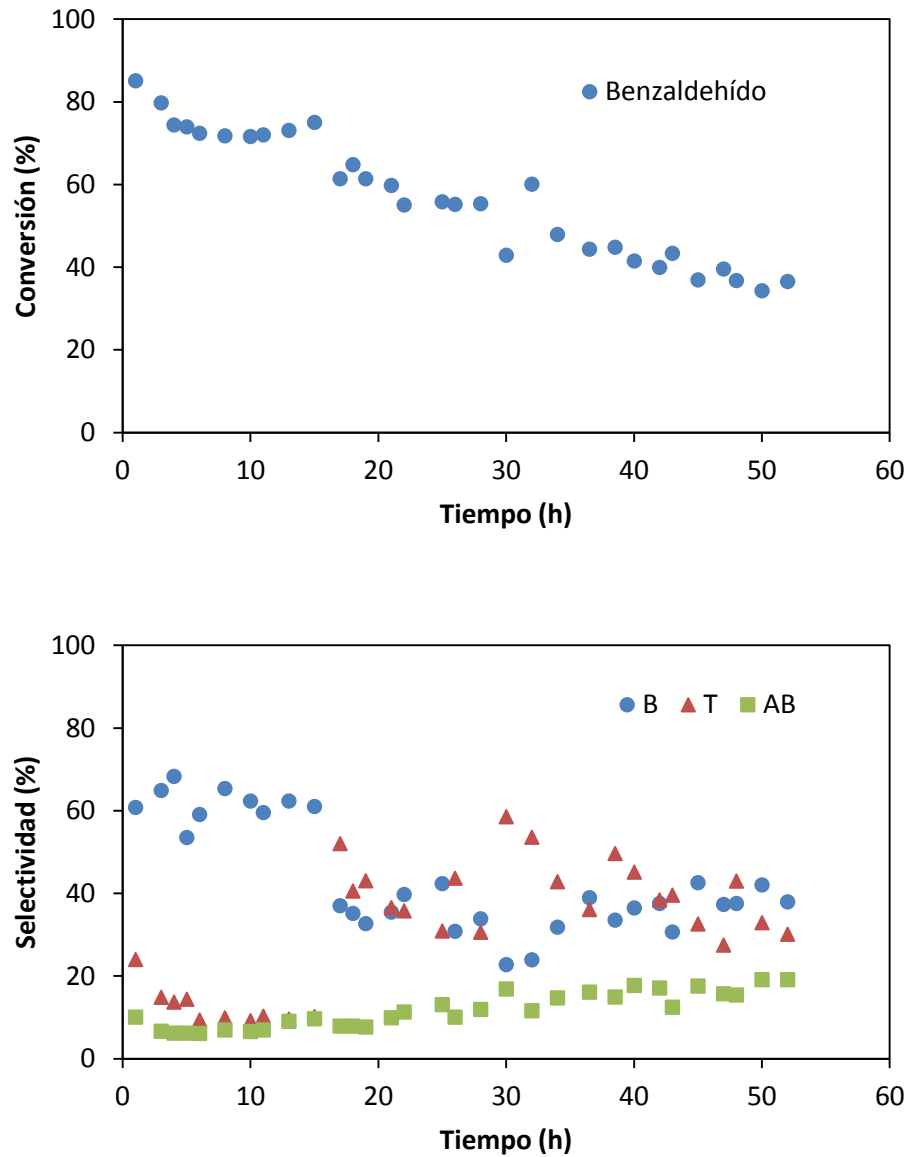


FIGURA 7.19: Curvas de conversión de benzaldehído con Pt/Al_2O_3 a $T=325^\circ C$ y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (T = tolueno, AB = alcohol bencílico, B = benceno)

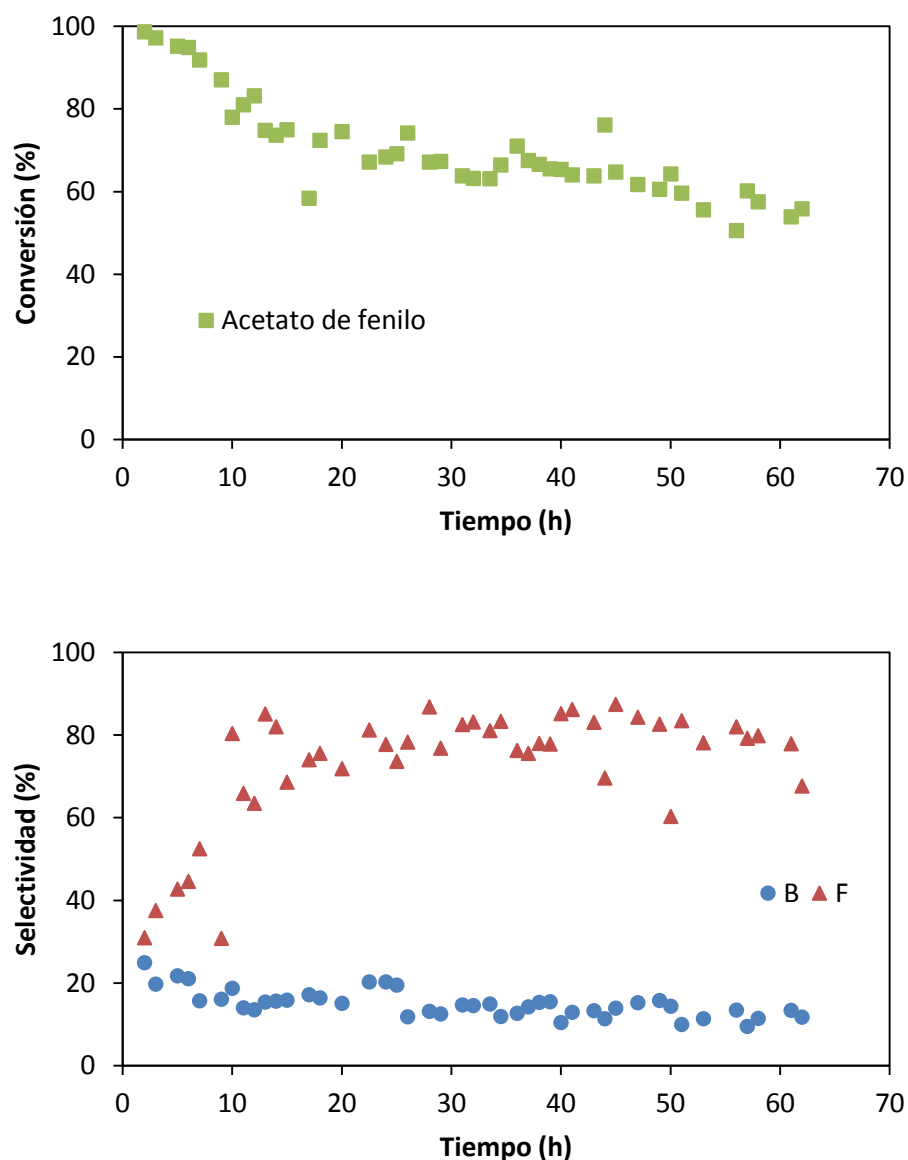


FIGURA 7.20: Curvas de conversión de acetato de fenilo con Pt/Al_2O_3 a $T=325^\circ C$ y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=Benceno, F=Fenol)

Por último se ha estudiado la reacción de HDO de anisol con n-heptano como disolvente, en este caso los productos de formación analizados en el GC-MS, fueron benceno (B), tolueno (T), fenol (F) y cresol (C).

Los datos de conversión y selectividad frente a tiempo obtenidos se representan en la FIGURA 7.21 Se observa un claro descenso de la conversión a lo largo del ensayo, comenzando en valores cercanos al 100% y reduciéndose hasta el 40% para las casi 60 horas de reacción.

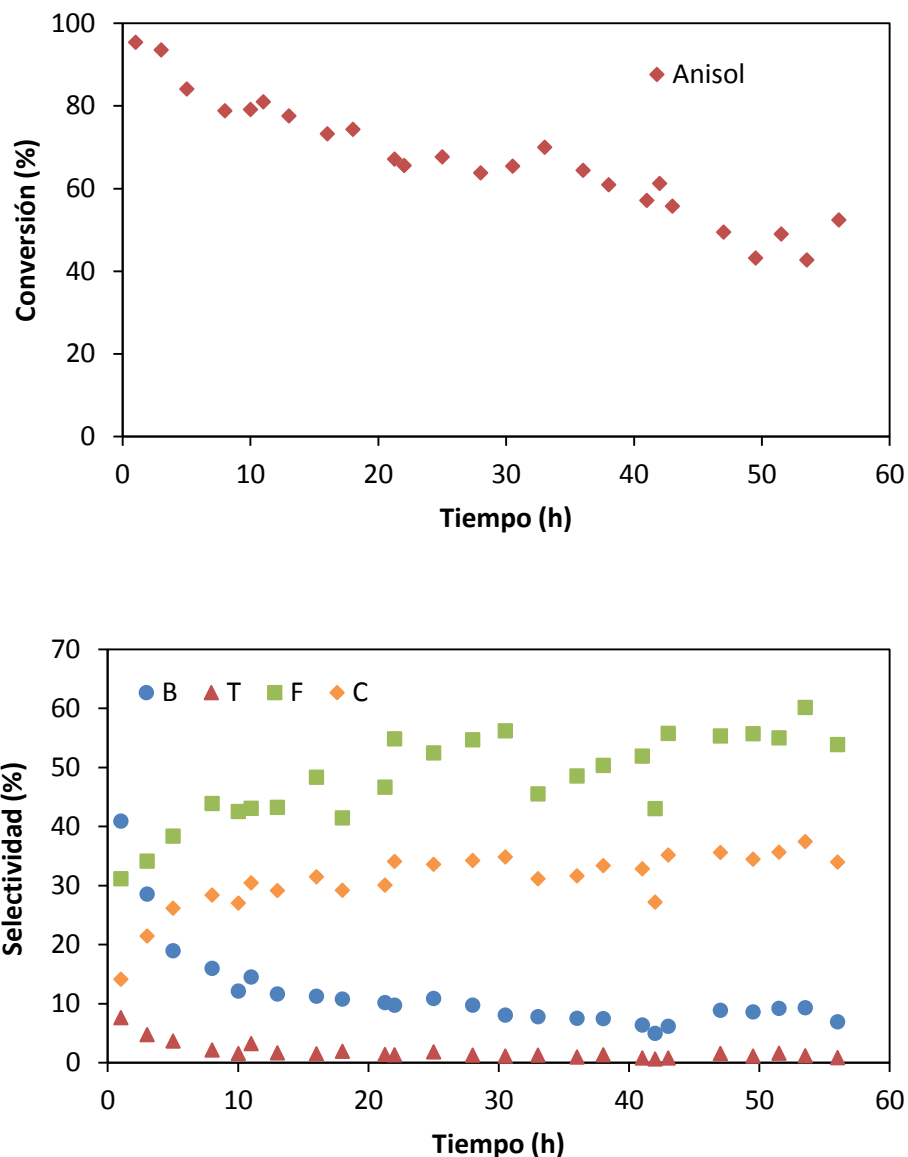


FIGURA 7.21: Curvas de conversión de anisol con Pt/Al_2O_3 a $T=325^\circ C$ y 5 bar y selectividad hacia los productos de reacción con el tiempo (B=benzeno, T=tolueno, F=fenol, C=cresol)

En cuanto a las selectividades, los productos mayoritarios son fenol y cresol, en este orden. El fenol aumenta su selectividad durante el ensayo, pasando de un valor inicial del 30% hasta el 54%, y el cresol también aumenta, desde el 15% hasta el 35%. A los compuestos no oxigenados obtenidos les sucede justo al contrario, su selectividad desciende al transcurrir el experimento: el benzeno pasa de un valor inicial del 40% a menos del 8%, y el tolueno, que es el producto minoritario, desciende desde el 8% hasta el 1%.

El mecanismo de reacción para el anisol de manera global se correspondería con el propuesto en la FIGURA 7.22. La hidrogenación de anisol para la obtención del hidrocarburo

correspondiente, en este caso, ciclohexano puede ocurrir por diferentes vías (Zhu y cols., 2011)(Jin y cols., 2014)(Sankaranarayanan y cols., 2014).

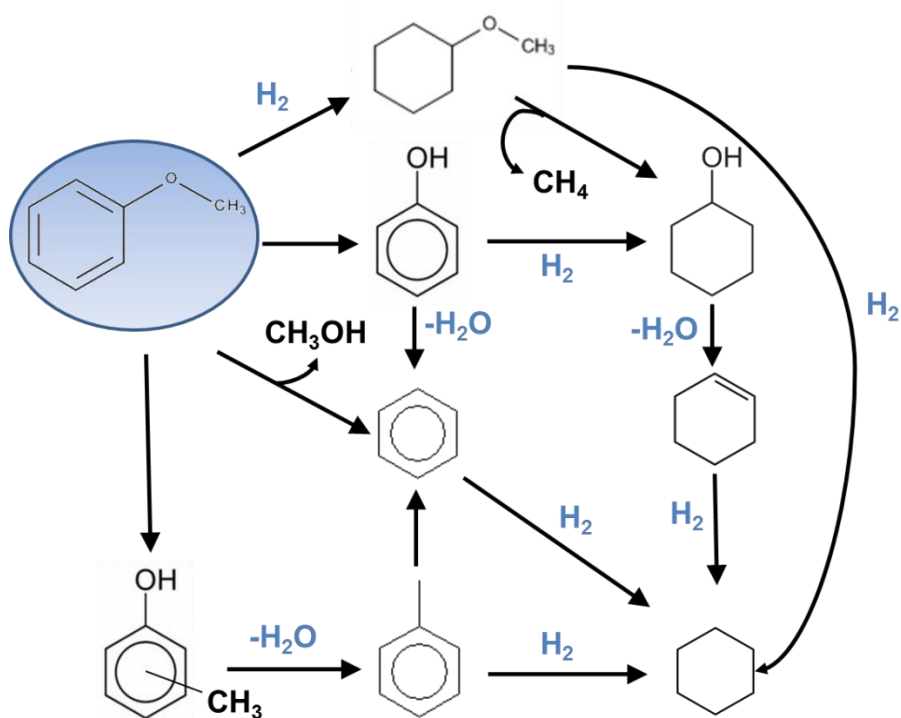


FIGURA 7.22: Mecanismo teórico de reacción global del anisol

1. *Hidrogenación del anillo aromático*; Se produce la hidrogenación del grupo fenilo del anisol para obtener, ciclohexilmetiléter, a partir del mismo se puede formar ciclohexano por dos vías, la demetilación para la formación de ciclohexanol, que se deshidratará a ciclohexeno y seguidamente se hidrogenará a ciclohexano, o la hidrogenación directa a ciclohexano.
2. *Hidrogenación del enlace de oxígeno*; favoreciendo la desoxigenación directa para la formación de benceno, o la isomerización y alquilación para formar cresol, que posteriormente forma tolueno por desoxigenación directa y deshidratación y seguidamente se vuelve a hidrogenar por transmetilación para formar benceno. Por último se puede formar fenol por demetilación, que posteriormente se puede deshidratar también a benceno por desoxigenación directa, o hidrogenar el anillo aromático formando ciclohexanol, que se deshidratará a ciclohexeno y finalmente se hidrogena a ciclohexano. El ciclohexano también se forma por hidrogenación tanto de benceno como de tolueno.

Sin embargo, en el estudio experimental que se ha realizado, únicamente se ha detectado fenol, cresol, benceno y tolueno, en cantidades lo suficientemente significativas como para ser cuantificadas en el GC-FID donde se realizó el análisis cuantitativo de los productos de reacción. Así, en la FIGURA 7.23, en función del mecanismo global antes descrito, se propone el siguiente mecanismo de reacción. En él, se puede observar como en este caso con el catalizador de platino soportado sobre alúmina, se favorece la hidrogenación del enlace de oxígeno del grupo éter, frente a la hidrogenación del anillo aromático.

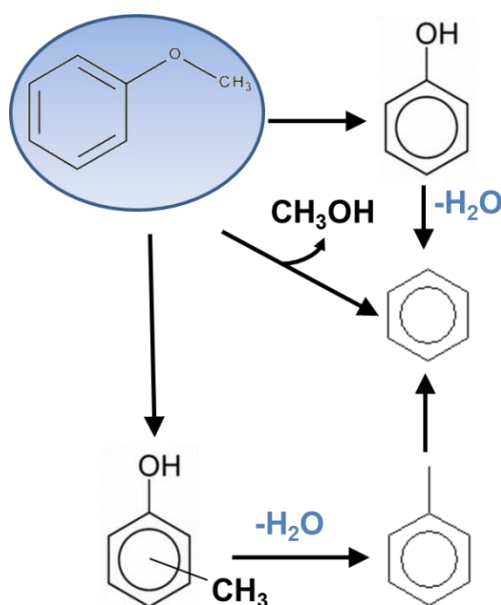


FIGURA 7.23: Mecanismo de reacción propuesto para la HDO de anisol con Pt/Al₂O₃

En la FIGURA 7.24 se comparan las curvas de desactivación del catalizador de platino alúmina con los tres reactivos, benzaldehído, acetato de fenilo y anisol. Se puede observar que el comportamiento de los tres compuestos es parecido, presentando el acetato de fenilo la mayor conversión, seguido de cerca por el anisol. El benzaldehído y sobre todo el acetato de fenilo se comportan mejor con el catalizador de platino que con el catalizador de paladio soportado sobre alúmina.

El acetato de fenilo, es el reactivo con el que más estable permanece la conversión a lo largo del estudio de desactivación, aunque el benzaldehído también presenta zonas en las que su actividad varía poco con el tiempo de reacción. Por tanto, para estos dos compuestos se estudiará experimentalmente la cinética de su HDO con el catalizador de platino alúmina. El

anisol, sin embargo, aunque tiene conversiones superiores al benzaldehído, presenta un descenso de la conversión progresivo, y se ha decidido no estudiar la cinética para dicho reactivo, ya que además, los productos de reacción mayoritarios no son productos desoxigenados, por lo que no se ha conseguido con este reactivo realizar una HDO óptima con el catalizador de platino alúmina. La reacción, se vió que era muy selectiva hacia la formación de cresol y fenol, lo que dificultaría su uso como biocarburante, ya que el contenido en oxígeno seguiría siendo elevado.

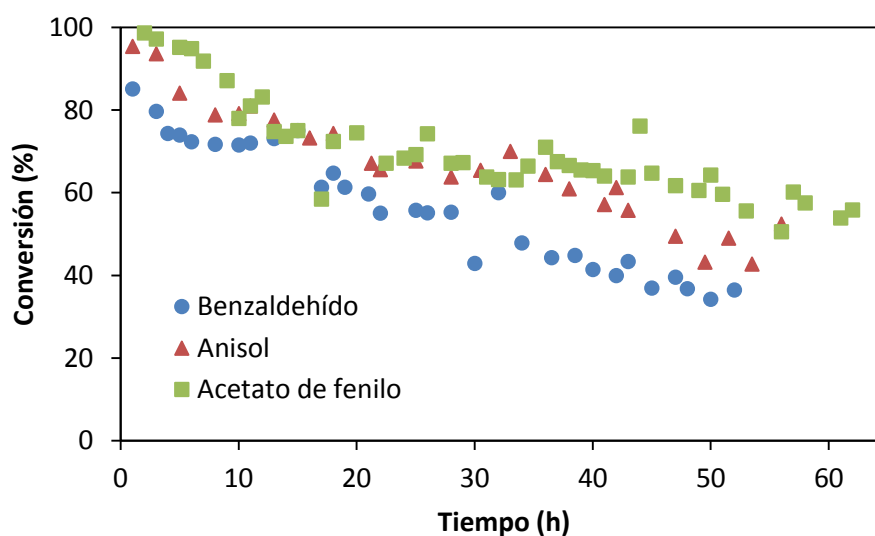


FIGURA 7.24: Comparación de las curvas de desactivación de benzaldehído, anisol y acetato de fenilo con Pt/Al₂O₃ a T=325°C y P=5 bar

- Caracterización de los catalizadores empleados

Como en el resto de estudios de HDO de esta tesis, se han caracterizado los catalizadores utilizados mediante fisiorción con nitrógeno y oxidación a temperatura programada conectada a un espectrómetro de masas (TPO-MS).

El área BET y el volumen de poros se determinó para el catalizador fresco y para los dos catalizadores empleados durante la reacción. La isoterma correspondiente al catalizador fresco se incluye en la Figura 5.14 en el capítulo 5, y las isotermas correspondientes a los catalizadores usados en las reacciones de HDO con benzaldehído, anisol y acetato de fenilo se muestran en la FIGURA 7.25. Estas isotermas corresponden con isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC, es decir, a sólidos mesoporosos.

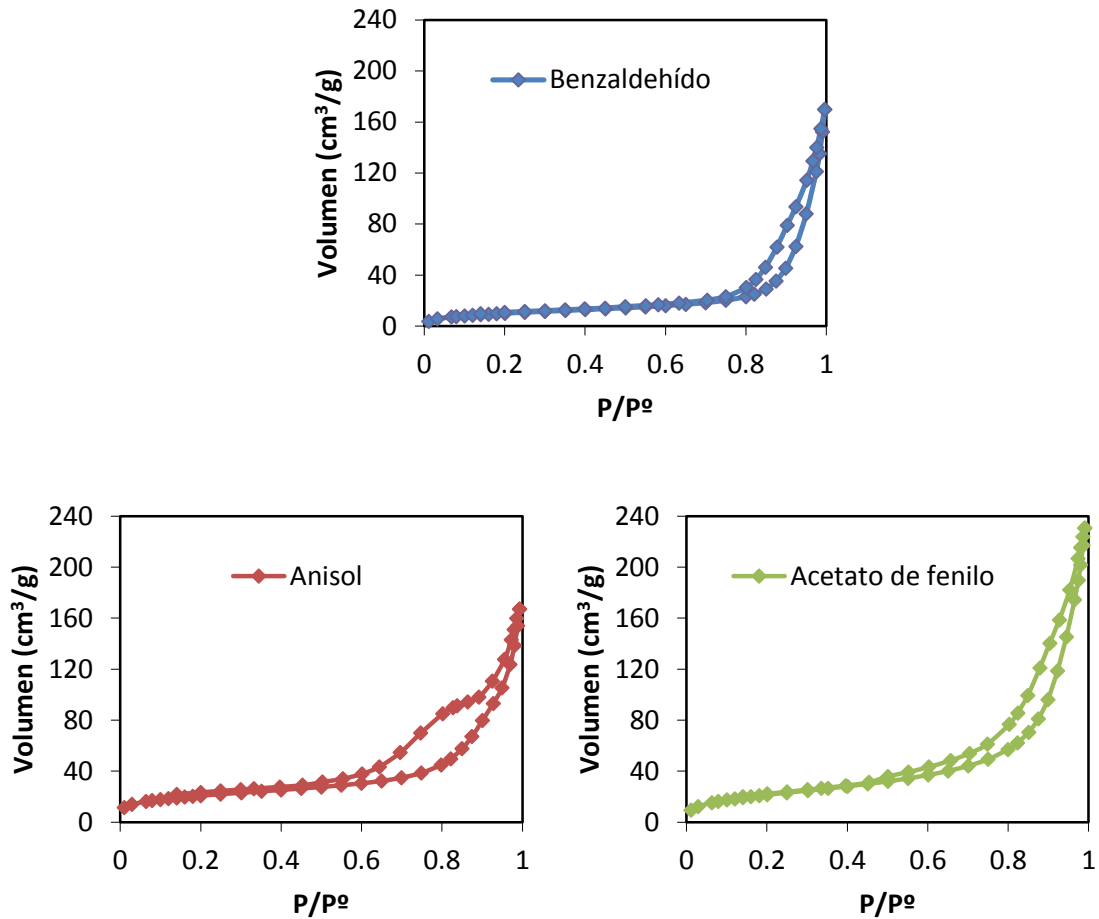


FIGURA 7.25: *Isotermas de adsorción del catalizador usado de Pt/Al₂O₃ en las HDO de benzaldehído, anisol y acetato de fenilo a T=325°C*

Las propiedades texturales medidas se incluyen en la TABLA 7.4.

TABLA 7.4: *Parámetros texturales de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ usados (influencia del compuesto oxigenado) y fresco*

PARÁMETROS TEXTURALES	Pt/Al ₂ O ₃			
	Fresco	Benzaldehído	Anisol	Acetato de fenilo
Área BET (m ² /g)	87	37	72	79
Volumen mesoporos (BJH, cm ³ /g)	0.46	0.26	0.26	0.35

El área superficial disminuye ligeramente para el catalizador usado con acetato de fenilo ($79 \text{ m}^2/\text{g}$), algo más para el anisol ($72 \text{ m}^2/\text{g}$), y muy notablemente para el benzaldehído ($37 \text{ m}^2/\text{g}$), siendo la superficie específica para el catalizador fresco de $86 \text{ m}^2/\text{g}$. Se corrobora por tanto, la mayor desactivación del catalizador por envejecimiento para el caso del reactivo de benzaldehído.

En cuanto al volumen de poros, el mayor es el obtenido para el catalizador usado con acetato de fenilo, $0.35 \text{ m}^3/\text{g}$, y para el benzaldehído y el anisol se obtuvo $0.26 \text{ m}^3/\text{g}$.

La relación entre la conversión final y la conversión al inicio de la reacción, frente a la pérdida de superficie específica para cada uno de los catalizadores al final de la reacción de HDO de los tres reactivos estudiados se incluye en la FIGURA 7.26. Se observa que existe un acierta correlación entre la pérdida de actividad catalítica y la pérdida de área superficial.

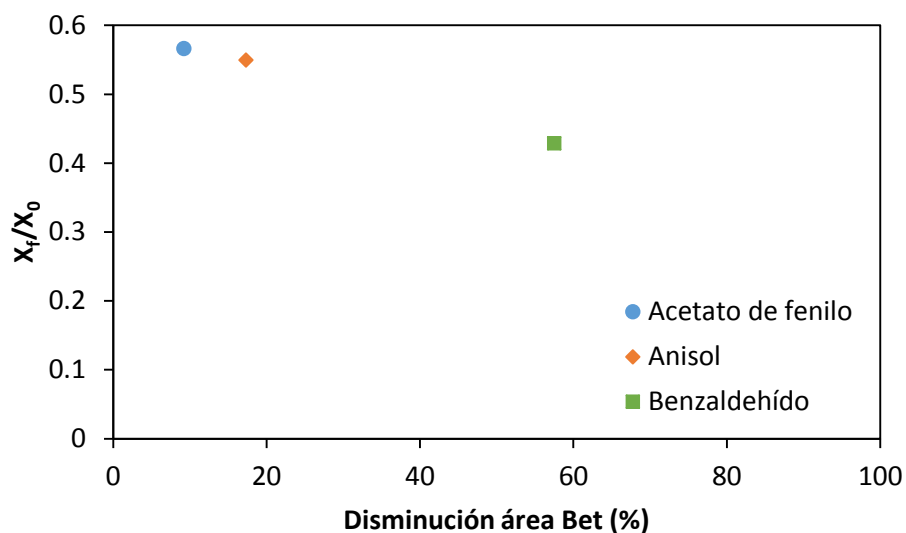


FIGURA 7.26: Gráfica de relación de X_f/X_0 frente al área BET del $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 325°C , influencia de la naturaleza del compuesto oxigenado

Los catalizadores usados se estudiaron mediante oxidación a temperatura programada, monitorizando los perfiles de concentración de CO , CO_2 y O_2 . Para llevar a cabo el análisis se estableció una rampa de temperaturas de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 50°C hasta 900°C para los tres catalizadores empleados. En la FIGURA 7.27 se representan los resultados obtenidos. Como se puede apreciar, la formación de depósitos carbonosos resulta mayor en el caso del

benzaldehído, obteniéndose un gran pico de emisión a una temperatura de 500°C aproximadamente.

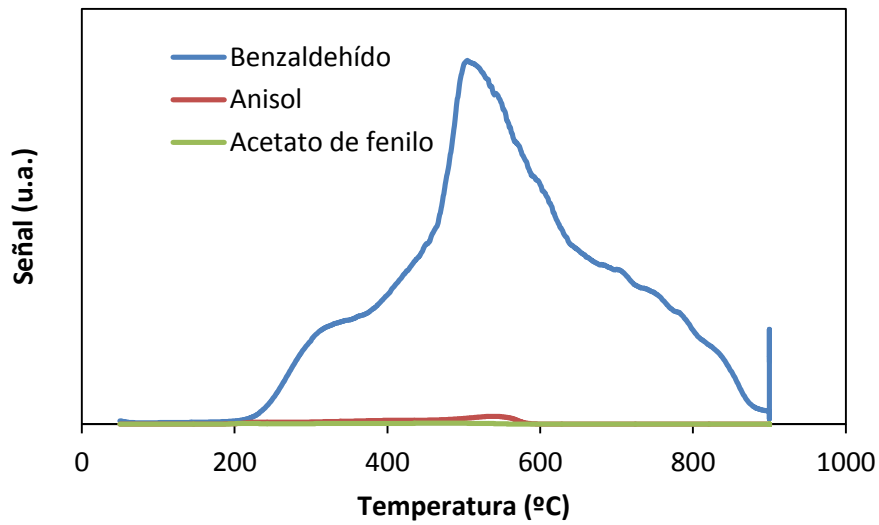


FIGURA 7.27: Comparación de la señal de CO₂ para el catalizador de Pt/Al₂O₃ en las reacciones de HDO con benzaldehído, anisol y acetato de fenilo

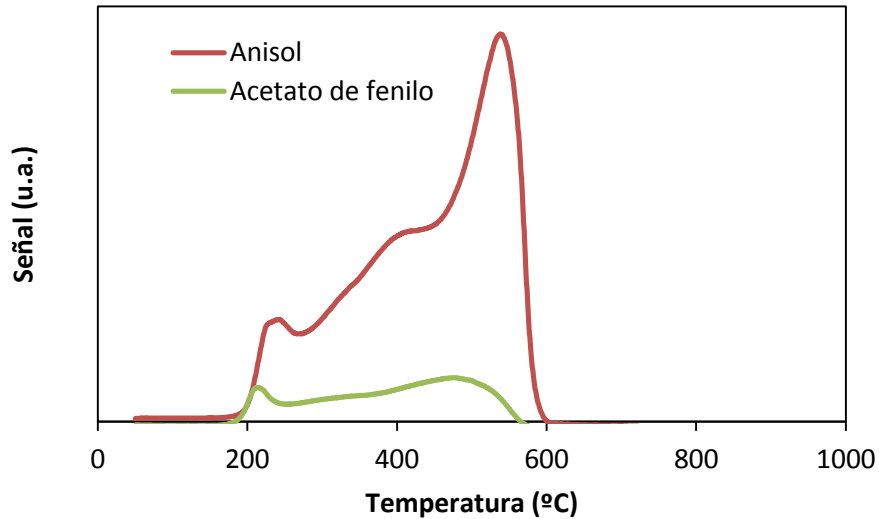


FIGURA 7.28: Comparación de la señal de CO₂ para el catalizador de Pt/Al₂O₃ en las reacciones de HDO con anisol y acetato de fenilo

En esta gráfica las curvas de emisión de CO₂ para el anisol y el acetato de fenilo apenas se aprecian. Por ello, se incluye otra imagen donde únicamente se incluyen estos dos reactivos,

FIGURA 7.28. Se ve como en ambos casos se forman dos picos de emisión, que para el anisol, se obtienen a 240 y 540 °C respectivamente. El acetato de fenilo, que es el reactivo para el que menores emisiones de CO₂, muestra picos a 220°C y 500°C. Para los dos compuestos la emisión de dióxido de carbono comienza a unos 200°C, y comienzan a disminuir también a la misma temperatura.

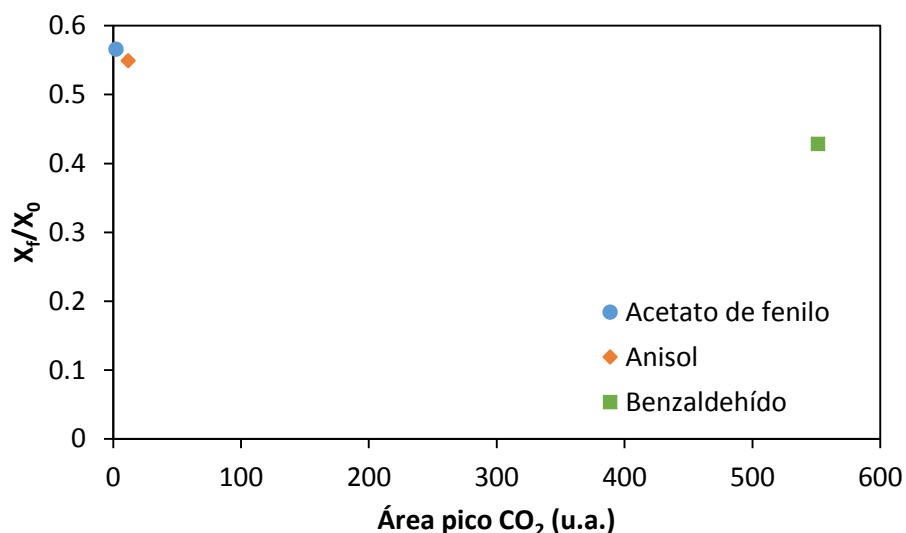


FIGURA 7.29: Gráfica de relación de X_f/X_0 frente al área del pico de CO₂ del Pt para el acetato de fenilo, anisol y benzaldehído

Del mismo modo que se hizo con el área BET, se ha representado la relación entre la conversión final y la inicial de cada catalizador frente al valor del área del pico de CO₂ obtenido. Se ha empleado el programa OriginPro 8 para integrar el área de pico para cada catalizador. Se observa que la conversión disminuye más para las muestras de catalizador que emiten más CO₂.

Por último, se ha representado el área de pico de CO₂ frente a la disminución del área BET del catalizador al final de la reacción HDO de los tres reactivos estudiados en este apartado, como se puede ver la FIGURA 7.30. Se observa que las muestras con mayor emisión de CO₂ presentan área superficial menor.

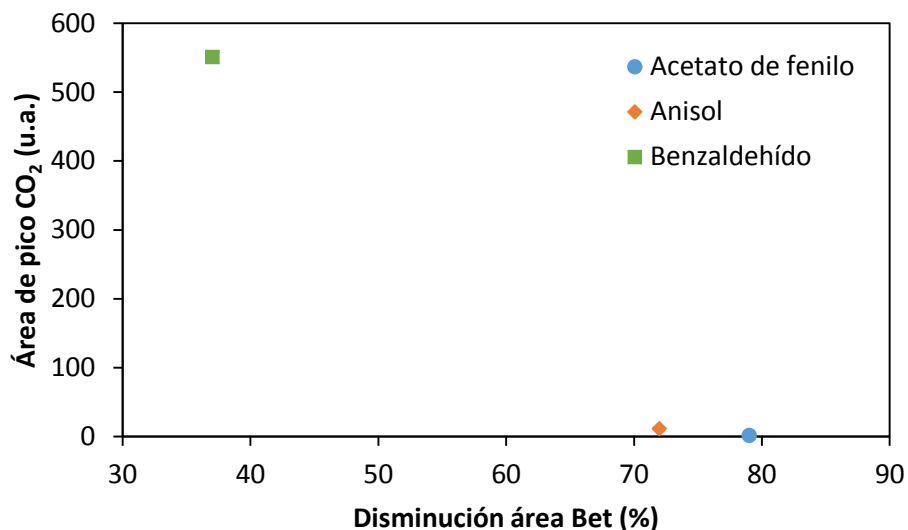


FIGURA 7.30: Representación gráfica del área del pico de CO₂ frente al área Bet del Pt para el acetato de fenilo, anisol y benzaldehído

7.3.2. Reactividad del catalizador de platino sobre distintos grupos funcionales oxigenados

El catalizador de platino soportado sobre alúmina, fue estudiado en las reacciones de HDO con cinco reactivos diferentes, alcohol bencílico, benzaldehído, acetofenona, acetato de fenilo y anisol, bajo las mismas condiciones de operación, 325°C y 5 bar de presión, y empleando la misma cantidad de catalizador en todos los estudios. Además, estas condiciones son las mismas que las empleadas con el catalizador de paladio soportado alúmina.

Si se hace una comparación de las curvas de desactivación obtenidas para los cinco compuestos, como en la FIGURA 7.31, se observa que el alcohol bencílico (AB) es sobre el que se produce una pérdida de actividad más suave, sobre todo durante las primeras 30 horas de reacción, donde las conversiones obtenidas para este reactivo superan el 80%. El benzaldehído, sin embargo, hace que la actividad catalítica disminuya más considerablemente durante las primeras horas de reacción, aunque se observan varias mesetas de estabilidad, finalmente su conversión se sitúa algo por debajo del 40%. En el anisol se observa una disminución gradual de la conversión, no encontrándose mesetas estables durante todo el experimento, lo que como

ya se ha comentado con anterioridad, deja pocas posibilidades para estudiar la cinética de la reacción de HDO para este reactivo.

El acetato de fenilo, aunque durante las primeras 20 horas de reacción disminuye su conversión más rápidamente que en el caso del alcohol bencílico, a partir de las 20 horas se produce una gran meseta de estabilidad donde la actividad catalítica del platino permanece constante hasta las 60 horas de reacción, en valores de aproximadamente el 60%. Por último, la acetofenona, tiene un comportamiento similar al observado para el acetato de fenilo, se observa un primer descenso de la conversión, en este caso mayor que para el acetato de fenilo, y posteriormente la actividad catalítica parece permanecer ciertamente estable con el tiempo de reacción. En este caso, la conversión se situaría en torno al 30%, mucho menor que para el acetato de fenilo a las mismas horas de reacción, de hecho la acetofenona es el compuesto que más bajas conversiones obtiene al final de la reacción.

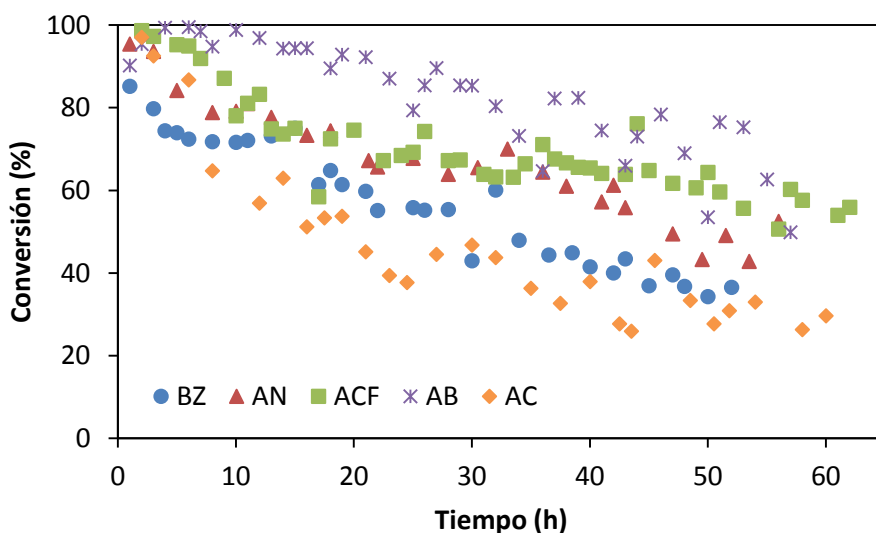


FIGURA 7.31: Comparación de las curvas de desactivación de benzaldehído (BZ), anisol (AN), acetato de fenilo (ACF), alcohol bencílico (AB) y acetofenona (AC) con Pt/Al₂O₃ a T=325°C y P=5 bar

En la FIGURA 7.32, en la que se representa la conversión de la reacción de HDO de benzaldehído con platino alúmina frente a la selectividad de los productos de reacción formados, se observa que el alcohol bencílico es un producto intermedio para la formación de tolueno, al igual que se observó con el catalizador de paladio alúmina. El benceno presenta mayores valores de selectividad a conversiones altas, lo que hace posible que sea un producto

final de reacción, formado por la demetilación del enlace C=O del aldehído, en la que también se produciría CO.

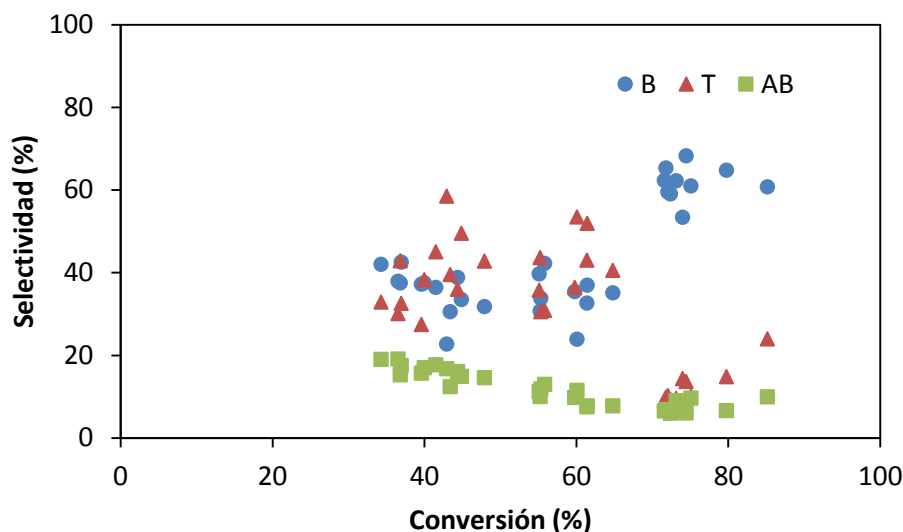


FIGURA 7.32: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de benzaldehído a 325°C y 5 bar de Pt/Al₂O₃ (B = benceno, T = tolueno y AB = alcohol bencílico)

Para el tolueno se muestra en la FIGURA 7.32 una discrepancia entre la tendencia esperada y los datos experimentales, ya que a mayores conversiones su selectividad parece disminuir. El que disminuya podría deberse a que la formación de benceno se produzca no solamente por descomposición del enlace C=O del benzaldehído, sino que también parte del benceno obtenido sea resultado del tolueno hidrogenado por transmetilación.

El catalizador de platino parece que favorece la reacción de hidrogenación por transmetilación del tolueno, mecanismo descartado en el caso del catalizador de paladio bajo las mismas condiciones de operación.

En la reacción de HDO del alcohol bencílico, los datos experimentales obtenidos recogidos en la FIGURA 7.33, muestran una tendencia clara, siendo benceno y tolueno productos de reacción finales, debido al claro aumento de su selectividad a las mayores conversiones recogidas. El benzaldehído, sería un producto de reacción primario, intermedio de reacción en la formación del tolueno.

En la HDO de benzaldehído con platino, el benceno producido se formó por dos vías, sin embargo, la tendencia de la curva de tolueno en la HDO con alcohol bencílico lo caracteriza como un producto de reacción final, por lo que en este caso el benceno únicamente se produce por demetilación del enlace C=O del benzaldehído, junto con la producción de CO.

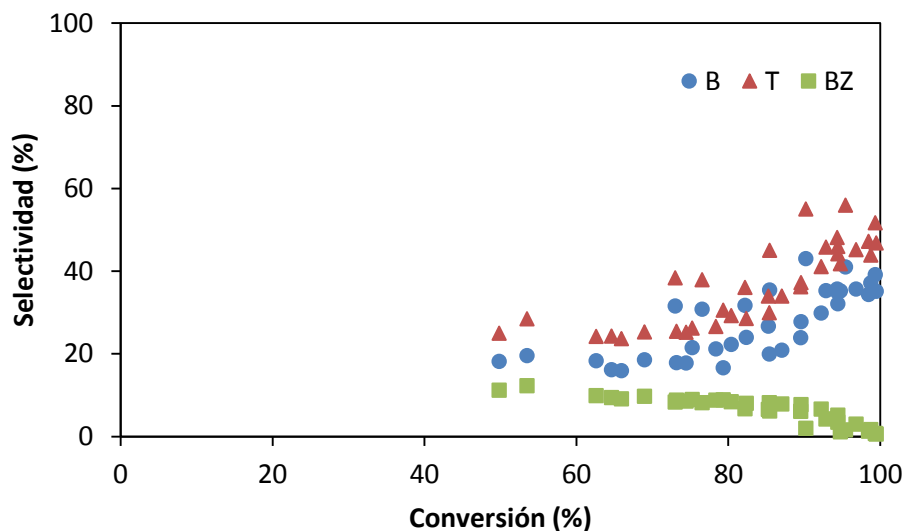


FIGURA 7.33: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de alcohol bencílico a 325°C y 5 bar de Pt/Al₂O₃ (B = benceno, T = tolueno y BZ = benzaldehído)

La hidrogenación del anillo aromático tanto en la HDO de benzaldehído como en la del alcohol bencílico tampoco tiene lugar, al igual que no se observó tampoco con el catalizador de paladio, a 325°C y 5 bar, este hecho concuerda con los datos obtenidos para la HDO de benzaldehído con un catalizador de platino alúmina por Chen y su equipo. Chen, observó que la hidrogenación del anillo aromático no tenía lugar a una temperatura de operación de 200°C, sin embargo, si disminuía la temperatura de operación, la selectividad de los productos de reacción variaba, ganando importancia la hidrogenación del grupo fenilo, frente al carbonilo, obteniendo ciclohexanometanol y metilciclohexano junto con el resto de productos. (Chen, 2013) Por tanto, el elevar aún más la temperatura justifica la no obtención de los cicloalcanos correspondientes, que además sería desfavorable, si lo que se busca es obtener un producto final con características óptimas como biocombustible. Así, tolueno y benceno serían los productos deseados como ya se ha comentado con anterioridad.

Los productos de reacción obtenidos para la HDO de acetofenona con el catalizador de platino alúmina difieren de los obtenidos con el de paladio, en este caso se obtiene un nuevo

producto de reacción, benceno, junto con el estireno y el etilbenceno ya producidos con el paladio alúmina.

A la vista de la FIGURA 7.34, el estireno se asemeja claramente a un producto de reacción primario, tratándose en este caso de un intermedio de reacción, y formado rápidamente por la hidrogenación del grupo carbonilo, sin observar formación del alcohol, feniletanol, intermedio de reacción entre la acetofenona y el estireno, al igual que sucedió con el catalizador de paladio. El benceno aparece como un nuevo producto, asemejándose su curva a la de un producto de reacción final, incrementándose su selectividad al aumentar la conversión. El etilbenceno producto final de reacción formado por la hidrogenación del doble enlace C=C del estireno, muestra un ligero descenso de su selectividad a conversiones altas, lo que puede estar relacionado con la formación de benceno. Así, el benceno se podría estar formando por descomposición del etilbenceno, éste se hidrogenaría por transmetilación para la obtención de benceno. La formación de ciertos fragmentos (benceno, tolueno, CO,) durante las reacciones de HDO con acetofenona también ha sido observada por otros investigadores. (Chen y cols., 2003)

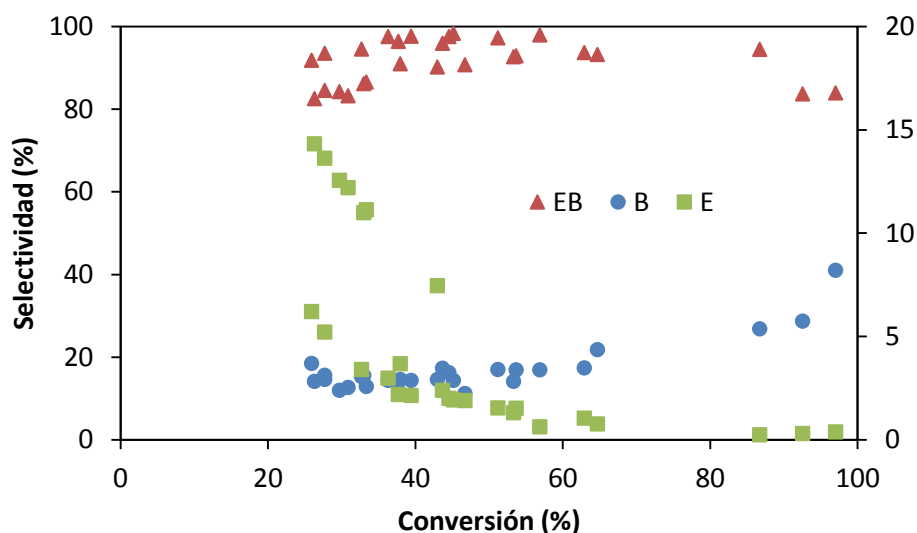


FIGURA 7.34: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetofenona a 325°C y 5 bar de Pt/Al₂O₃ (B = benceno, EB = etilbenceno y E = estireno)

En la reacción de HDO de acetato de fenilo con platino alúmina, FIGURA 7.35 se obtienen tres productos de reacción, benceno, fenol y tolueno, lo que difiere también de los obtenidos para el catalizador de paladio, únicamente fenol y tolueno. Para el fenol descende su selectividad al aumentar la conversión, por lo que se establece como un producto de reacción

primario, intermedio de reacción, para la formación de benceno. El fenol se produce por la hidrogenación del éster, siendo el fenol junto con el etanol los productos obtenidos. El fenol se hidrogenaría por hidrogenólisis a benceno, lo que verifica los datos experimentales obtenidos, donde se aprecia un ligero aumento de la selectividad del benceno a conversiones altas, mientras que disminuye la del fenol. En cuanto al tolueno, su curva parece incrementarse suavemente a conversiones altas, por lo que podría tratarse de un producto primario, formado a partir del éster. Para el catalizador de paladio, el tolueno también parecía ser un producto primario de reacción. La falta de bibliografía de esta reacción de hidrogenación, dificultan su discusión.

Al comparar los dos catalizadores paladio, y platino, la principal diferencia entre ambos, es la obtención de benceno con el catalizador de platino. El platino parece jugar por tanto, un papel fundamental en la hidrogenólisis del fenol, no observada para el catalizador de paladio.

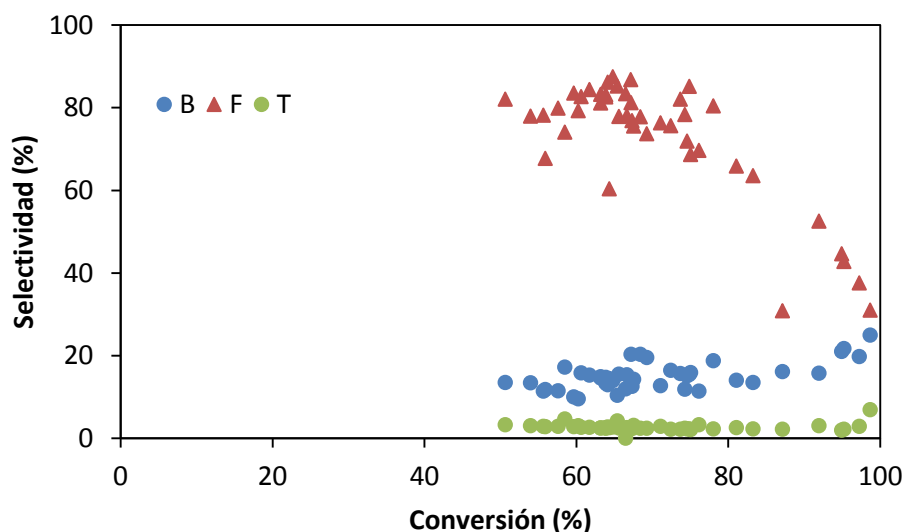


FIGURA 7.35: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de acetato de fenilo a 325°C y 5 bar de Pt/Al₂O₃ (B = benceno, T = tolueno y F = fenol)

En la reacción de HDO del anisol, se obtienen como productos de reacción, fenol y cresol, cuyas curvas representadas en la FIGURA 7.36, coinciden con la tendencia de productos de reacción primarios, considerándose ambos intermedios de reacción, ya que sus selectividades disminuyen a conversiones altas. El fenol se produce por demetilación del anisol, y posteriormente se deshidrata para formar benceno, el benceno tiene características de un producto secundario, producto final, ya que su selectividad aumenta claramente a altas

conversiones, sin embargo, no está claro si a conversiones bajas su conversión es cero o no, por lo que podría también estar formándose por otra vía, por desoxigenación directa de anisol.

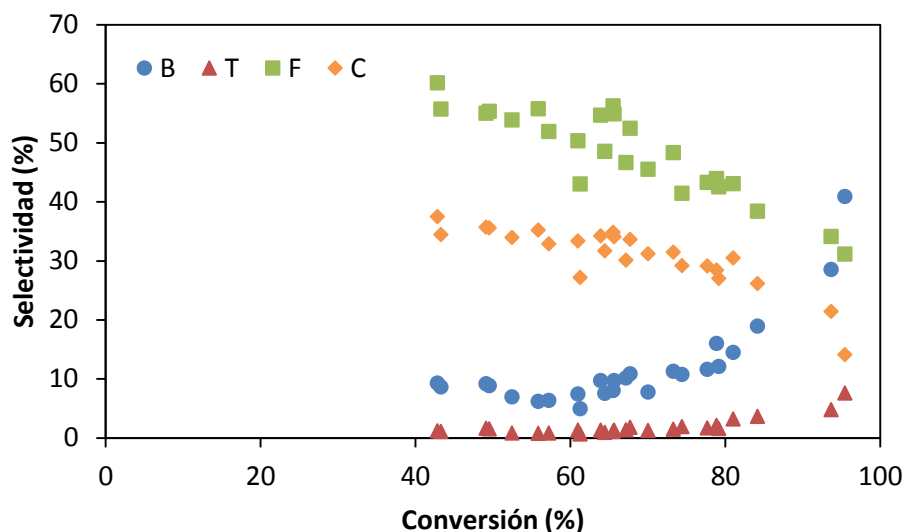


FIGURA 7.36: Curva de selectividad vs conversión de la reacción de HDO de anisol a 325°C y 5 bar de Pt/Al_2O_3 (B = benceno, T = tolueno, F = fenol y C = cresol)

El cresol se produce por isomerización y alquilación del anisol, y posteriormente se obtiene tolueno por desoxigenación directa y deshidratación, lo que verifica los datos experimentales recogidos para el tolueno. Zhu, estudio la reacción de HDO del anisol con platino soportado sobre SiO_2 , y soportado sobre la zeolita HBeta, además de la reacción catalizada sólo por la zeolita HBeta, observando que el metal, platino, sólo catalizaba las reacciones de demetilación, hidrodeshidrogenación e hidrogenación, para la formación de fenol y la posterior deshidratación para la formación de benceno. Las reacciones de transmetilación del grupo metoxi al anillo fenilo, para la obtención de cresol fueron atribuidas a la presencia de centros ácidos Brønsted de la zeolita HBeta. (Zhu y cols., 2011) Por tanto, el soporte de alúmina sería el responsable de la reacción de transmetilación para la producción de cresol, y no el platino.

En todas las reacciones estudiadas a 325°C se observa que el platino no es selectivo para la hidrogenación del anillo aromático en ningún caso, lo que concuerda como ya se ha mencionado en el caso del paladio, con la alta temperatura de reacción empleada. Como se vió en el capítulo 6, en la HDO de acetofenona con catalizadores de platino, una disminución de la temperatura supuso la hidrogenación del grupo fenilo y la obtención de los cicloalcanos correspondientes.

7.4. ESTUDIOS CINÉTICOS CON CATALIZADORES DE PALADIO Y PLATINO SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA

7.4.1. Modelización cinética de la hidrodeshidrogenación de benzaldehído en n-heptano sobre Pd/Al₂O₃

Una vez realizados los experimentos de desactivación con catalizadores de paladio, se ha estudiado la cinética de la reacción de hidrodeshidrogenación de benzaldehído en n-heptano con paladio soportado sobre alúmina a 325°C y 5 bar, condiciones para las que la actividad del catalizador permanece constante con el tiempo, y por tanto se pueden realizar los estudios cinéticos.

Los productos de reacción para el benzaldehído son los mismos que los obtenidos en la HDO del alcohol bencílico, lo que puede indicar que la reacción de hidrogenación de benzaldehído a alcohol bencílico es reversible. Basándose en los resultados obtenidos, se supone que la formación de alcohol bencílico a partir de benzaldehído es reversible. Se empezó a pensar que la reacción era de este tipo al observar que los productos de HDO del alcohol bencílico y del benzaldehído eran los mismos. Además, otros autores como Vannice y Poond, también constataron que la reacción era reversible entre el alcohol y el aldehído, ajustándose al siguiente mecanismo de reacción representado en la FIGURA 7.37. En este mecanismo, la formación de benceno por descomposición del benzaldehído no requiere hidrógeno (Vannice y Poondi, 1997).

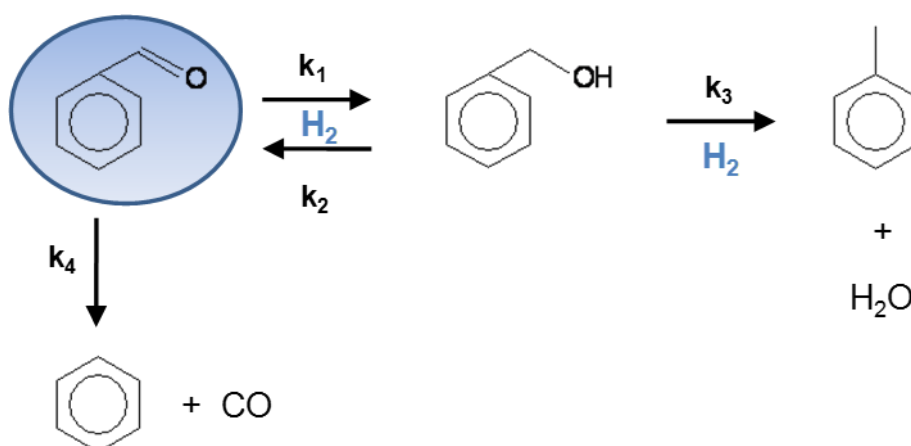


FIGURA 7.37: Mecanismo de reacción del benzaldehído en n-heptano (Vannice y Poondi, 1997)

Las ecuaciones cinéticas para los distintos compuestos, suponiendo cinética de primer orden para todas las reacciones del mecanismo planteado se muestran a continuación, siendo A benzaldehído, B alcohol bencílico, C tolueno y D benceno.

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1C_A - k_4C_A + k_2C_B$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1C_A - k_3C_B - k_2C_B$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_3C_B$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_4C_A$$

Los estudios cinéticos se han llevado a cabo empleando un nuevo catalizador fresco de paladio alúmina para comenzar el experimento. Se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de benzaldehído en n-heptano. El reactor empleado es un reactor continuo de lecho fijo ya descrito, en el que el flujo de los reactivos se acerca a la hipótesis de flujo de pistón.

En estos estudios se establecen flujos de hidrógeno y de disolución, que se denominan de referencia, y que son los mismos empleados en los estudios de desactivación del catalizador: 0.5 mL/min para el líquido, y flujo de hidrógeno 22.5 veces superior a la cantidad estequiométrica.

Se deja transcurrir la reacción a los caudales de referencia el tiempo necesario para llegar a la meseta donde se comprobó que el catalizador se mantenía estable con el tiempo, en este caso 35 horas. Una vez se alcanza esta meseta, se varían los flujos de hidrógeno y de la disolución de entrada del líquido, de manera que la concentración del reactivo a la entrada del reactor permanezca constante. Se recogen muestras cada media hora de manera alternativa en los dos tanques de almacenamiento, variando de forma aleatoria los caudales. Así, para cada condición estudiada, indicada en la TABLA 7.5, se toman muestras cada media, o una hora, repitiendo siempre cada dos variaciones de los flujos un experimento a los caudales de referencia, para comprobar que la actividad del catalizador permanece constante.

Los resultados obtenidos se muestran en la FIGURA 7.38.

TABLA 7.5: Condiciones de operación en el estudio cinético de benzaldehído en n-heptano

τ' ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/l}$ totales entrada)	Flujo de benzaldehído en n-heptano (ml/min)	Flujo de H_2 (l/min)
1.38	0.5	0.34
0.92	0.75	0.50
0.69	1	0.67
0.34	2	1.34
0.17	4	2.67

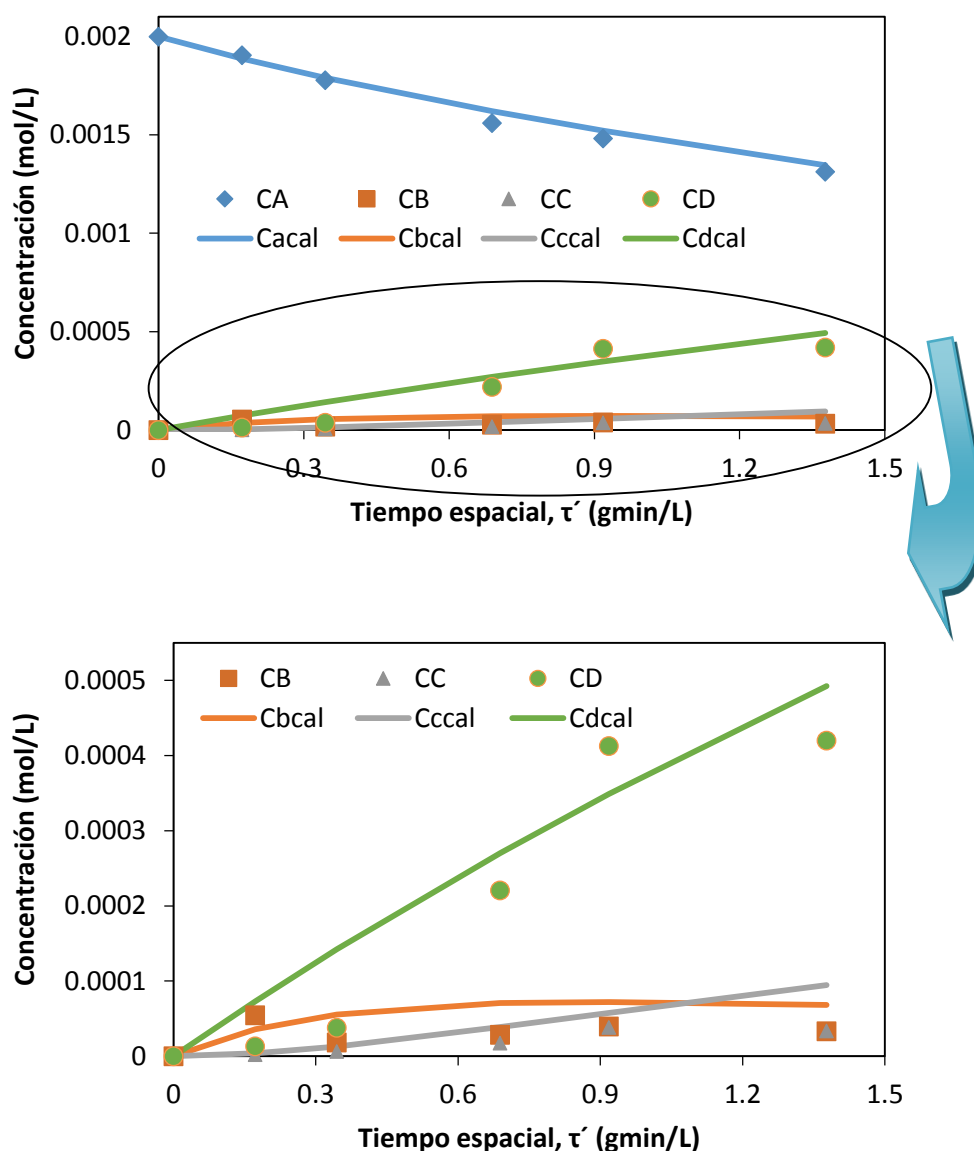


FIGURA 7.38: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para el benzaldehído en n-heptano a 325°C y 5 bar (A=benzaldehído, B=alcohol bencílico, C=tolueno, D=benceno)

La integración de las anteriores ecuaciones diferenciales propuestas y el ajuste de los parámetros cinéticos a los resultados experimentales se ha realizado con el programa "Scientist", según se detalla en el apéndice 9.1. y en el apartado 5.3.4. Se trabaja en ausencia de fenómenos difusionales, tanto interiores como exteriores a las partículas del catalizador, como se recoge en el apartado 5.2, por lo que los parámetros cinéticos calculados son intrínsecos, es decir, debidos exclusivamente a la cinética química.

Los valores calculados para las constantes cinéticas se recogen en la TABLA 7.6

La calidad del ajuste se muestra en la FIGURA 7.38, donde se representan las concentraciones experimentadas y calculadas. Se observa que el ajuste es satisfactorio para el benceno (D), alcohol bencílico (B) y tolueno (C), teniendo en cuenta el orden de magnitud de las concentraciones con las que se está trabajando.

En la FIGURA 7.39 se representan las concentraciones del reactivo, benzaldehído obtenidas experimentalmente frente a las obtenidas con el modelo, manifestándose de nuevo el buen ajuste del modelo a los datos experimentales.

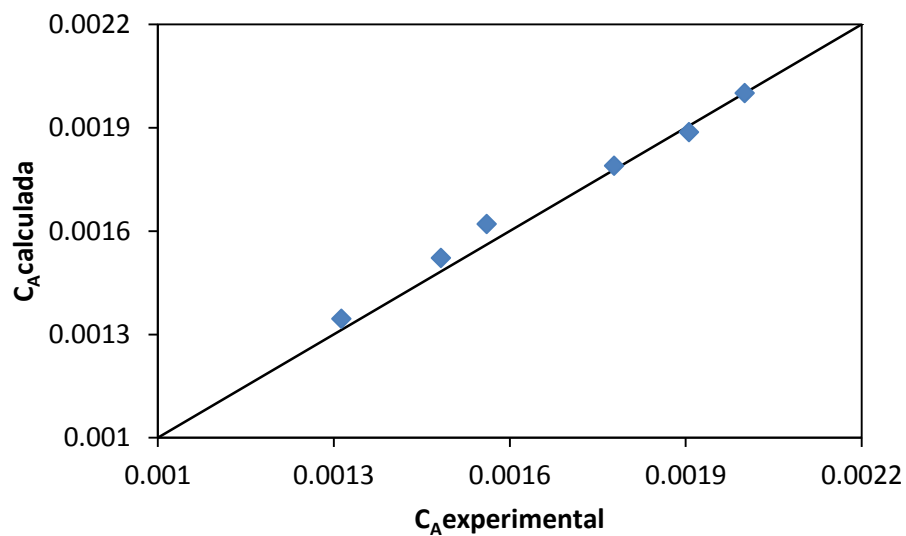


FIGURA 7.39: *Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del benzaldehído en n-heptano*

TABLA 7.6: Valores de las constantes cinéticas para la HDO del benzaldehído en n-heptano, $R^2=0.9975$

Constantes cinéticas	Valor calculado (L/gmin)
K1	0.14
K2	1.75
K3	1.14
K4	0.22

7.4.2. Modelización cinética de la hidrodeseoxigenación de benzaldehído en metilciclohexano sobre Pt/Al₂O₃

A la vista de los resultados de los experimentos de desactivación con el catalizador de platino y los tres compuestos modelo ensayados se decidió estudiar la cinética de HDO con el catalizador de Pt/alúmina del benzaldehído y del acetato de fenilo, que se incluyen en el apartado 7.3.3.

Se considera que el mecanismo de reacción de la hidrodeseoxigenación catalítica del benzaldehído en metilciclohexano sobre Pt/alúmina es el mismo que para la reacción en n-heptano con el catalizador de paladio soportado sobre alúmina indicado en la FIGURA 7.37 del apartado 7.4.1. Las ecuaciones cinéticas son también las mismas que las incluidas en el apartado 7.4.1.

Estos estudios cinéticos se han llevado a cabo a una temperatura de 325 °C y a una presión constante de 5 bar. Se ha empleado un nuevo catalizador fresco de platino alúmina para comenzar los experimentos. Se ha alimentado al reactor una disolución 1 mol/L de benzaldehído en metilciclohexano. El reactor empleado ha sido un reactor de lecho fijo. La masa de catalizador empleada ha sido de 0.25g, que como en el resto de estudios se introduce junto con 0.25g de vidrio, que actúa como inerte. Con el fin de facilitar la posterior separación, el tamaño de partículas del catalizador será el mismo, comprendido entre 100 y 250 μm y el del inerte entre 250 y 355 μm .

El protocolo seguido para la realización de dichos estudios es el mismo que el descrito en el apartado 7.4.1., estableciendo un flujo de referencia para el caudal de entrada del líquido (0.5 mL/min), y el de hidrógeno. En la TABLA 7.7 se incluyen los flujos empleados.

TABLA 7.7: Condiciones de operación en el estudio cinético de benzaldehído en MCH

τ' ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/l}$ totales entrada)	Flujo de benzaldehído en MCH (ml/min)	Flujo de H_2 (l/min)
0.11	3	2.07
0.13	2.5	1.68
0.17	2	1.34
0.22	1.5	1.01
0.34	1	0.67
0.45	0.75	0.50
0.67	0.5	0.34

Para llevar a cabo el estudio cinético es necesario alcanzar previamente la zona donde la actividad del catalizador es constante con el tiempo. Por ello, se han esperado 5 horas trabajando a los caudales de referencia descritos anteriormente. Una vez se alcanza la zona de trabajo, en la que la conversión es estable con el tiempo, se varían los flujos de hidrógeno y de la disolución de entrada del líquido (TABLA 7.7), de manera que la concentración del reactivo a la entrada del reactor permanezca constante. Se recogen muestras cada media hora de manera alternativa en los dos tanques de almacenamiento. Los resultados obtenidos se muestran en la FIGURA 7.40.

La integración de las ecuaciones diferenciales correspondientes (apartado 7.4.1.) y el ajuste de los parámetros cinéticos a los resultados experimentales se ha realizado con el programa "Scientist", según se detalla en el apéndice 9.1. y en el apartado 5.3.4. Se trabaja en ausencia de fenómenos difusionales, tanto interiores como exteriores a las partículas del catalizador, como se recoge en el apartado 5.2, por lo que los parámetros cinéticos calculados son intrínsecos, es decir, debidos exclusivamente a la cinética química. Los valores de las constantes cinéticas se incluyen en la TABLA 7.8.

TABLA 7.8: Valores de las constantes cinéticas para la HDO del benzaldehído en MCH, $R^2=0.9923$

Constantes cinéticas	Valor calculado (L/gmin)
K1	0.92
K2	0.03
K3	43.8
K4	0.23

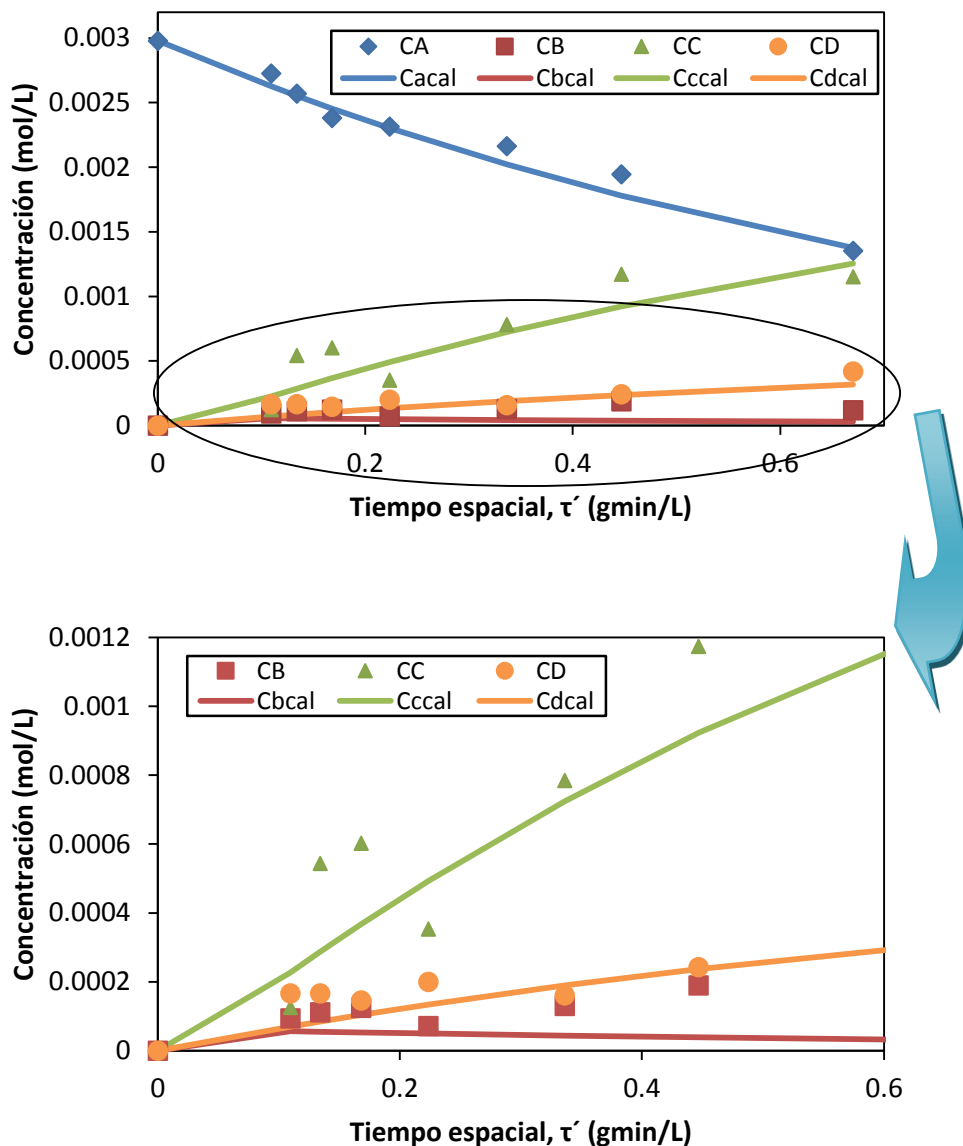


FIGURA 7.40: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para el benzaldehído en MCH a 325°C y 5 bar (A=benzaldehído, B=alcohol bencílico, C=tolueno, D=benceno)

En la FIGURA 7.40, se observa la calidad del ajuste realizado comparando los resultados experimentales con los calculados. Los resultados muestran que el ajuste es bueno para el tolueno y el benceno. Por el contrario los resultados no son satisfactorios para el alcohol bencílico, con la discrepancia entre experimento y modelo aumentando para tiempos de residencia altos. Estas discrepancias pueden deberse a las bajas concentraciones obtenidas para este compuesto.

En la FIGURA 7.41 se observa la calidad del ajuste para el reactivo, benzaldehído.

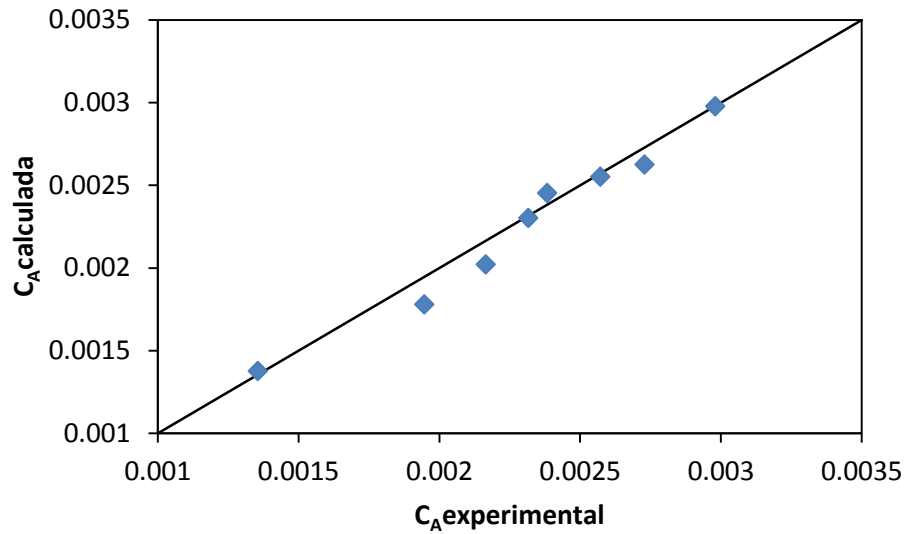


FIGURA 7.41: *Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del benzaldehído en MCH*

7.4.3. Modelización cinética de la hidrodesoxigenación de acetato de fenilo en n-heptano sobre Pt/Al₂O₃

Se ha realizado también el estudio de la cinética intrínseca de la reacción de HDO de acetato de fenilo en n-heptano, dado que su actividad catalítica se mantiene aproximadamente constante durante un periodo suficientemente largo en el ensayo de desactivación.

El mecanismo de reacción de la hidrodesoxigenación catalítica del acetato de fenilo en n-heptano que se propone se muestra en la FIGURA 7.42. Se obtienen los alcoholes productos de la hidrogenación del éster, y también benceno, producto desoxigenado.

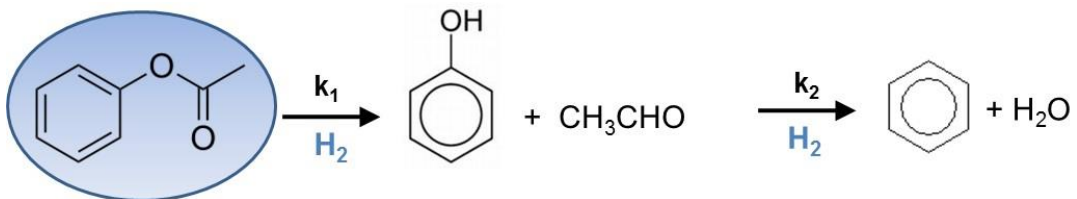


FIGURA 7.42: *Mecanismo de reacción de acetato de fenilo en n-heptano*

A partir de este mecanismo se obtiene las ecuaciones cinéticas para los distintos componentes, suponiendo cinética de primer orden para todas las reacciones, siendo A, acetato de fenilo, B, fenol y C, benceno.

$$\frac{dC_A}{d\tau'} = (-r_A)_M = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = (-r_B)_M = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_C}{d\tau'} = (-r_C)_M = k_2 C_B$$

Las condiciones de operación son las mismas que en los estudios de desactivación, es decir, temperatura 325°C y presión de 5 bar, que se mantienen constantes. La masa de catalizador empleada ha sido de 0.25g, junto con 0.25g de vidrio, que actúa como inerte. El reactor empleado es un lecho fijo, al que se alimenta una disolución de 1 mol/L de acetato de fenilo en n-heptano. El protocolo a seguir para la realización del experimento es el mismo que el descrito en el apartado 7.4.1., siendo de nuevo el caudal de referencia 0.5ml/min para la disolución líquida. El resto de flujos ensayados se indican en la TABLA 7.9.

TABLA 7.9: Condiciones de operación en el estudio cinético de acetato de fenilo en n-heptano

τ' (g _{cat} min/l _{totales} entrada)	Flujo de acetato de fenilo en n-heptano (ml/min)	Flujo de H ₂ (l/min)
0.21	4	2.06
0.28	3	1.54
0.34	2.5	1.29
0.43	2	1.03
0.85	1	0.51
1.14	0.75	0.39
1.70	0.5	0.26

Para la realización del estudio es necesario alcanzar previamente la zona donde se comprobó en los estudios de desactivación que la actividad catalítica permanecía constante con el tiempo de reacción (a partir de las 20 horas). Por ello el reactor se carga con catalizador fresco y se esperan 20 horas trabajando con los caudales de referencia, y a partir de ese momento, cuando

se alcanza la zona de trabajo deseada, se varían los flujos de hidrógeno y de la disolución de entrada del líquido (TABLA 7.9), de manera que la concentración del reactivo a la entrada del reactor permanezca constante. Se recogieron muestras cada media hora de manera alternativa en los dos tanques de almacenamiento.

Los resultados obtenidos se muestran en la FIGURA 7.43. Las constantes cinéticas se calculan por ajuste a los datos experimentales mediante el programa "Scientist 2.0" siguiendo los pasos que se indican en el apéndice 9.1. Como se trabaja en ausencia de fenómenos difusionales, las constantes cinéticas calculadas serán intrínsecos y no aparentes. Los resultados obtenidos se pueden ver en la TABLA 7.10.

En la FIGURA 7.43 se muestran las concentraciones experimentales y las calculadas mediante el modelo. Se observa de manera general que el modelo propuesto se ajusta bien a los datos experimentales, especialmente para el acetato de fenilo y el benceno. En el caso del fenol la tendencia de los datos experimentales es la misma que la del modelo y el ajuste es bueno, aunque que a tiempos espaciales más bajos el modelo se desvía ligeramente.

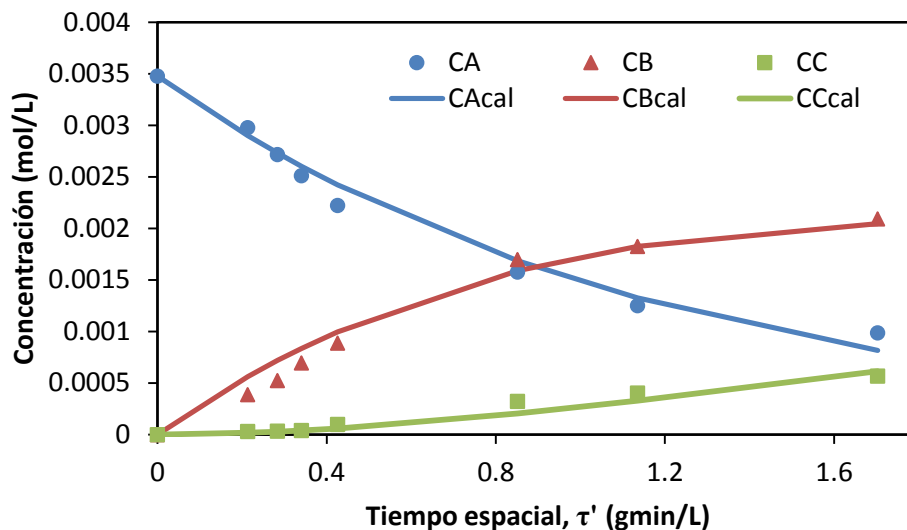


FIGURA 7.43: Comparación gráfica de los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo propuesto para el acetato de fenilo en *n*-heptano a 325°C y 5 bar (A=acetato de fenilo, B=fenol, C=benceno)

En la FIGURA 7.44 se comparan las concentraciones experimentales y calculadas para el reactivo, comprobándose de nuevo el buen ajuste que proporciona el modelo.

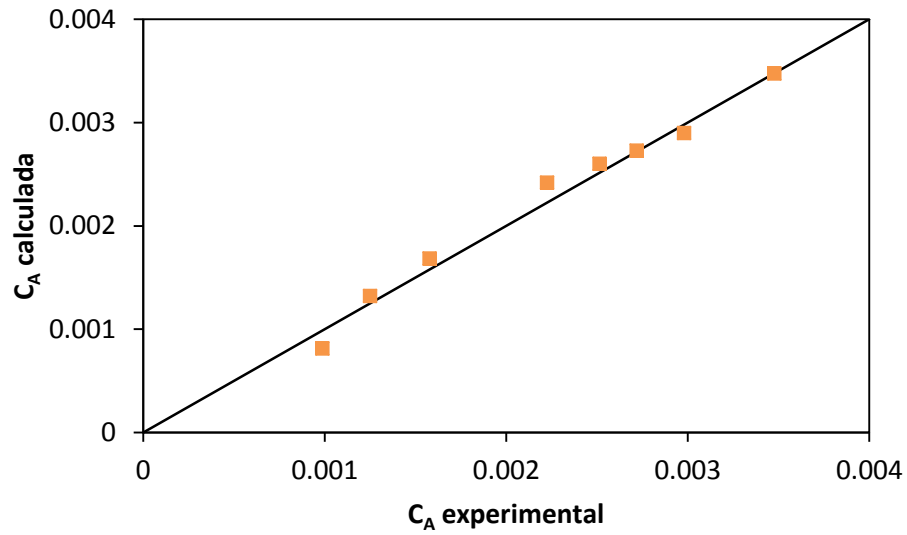


FIGURA 7.44: *Dispersión de los datos de la concentración experimental y calculada por el modelo propuesto del acetato de fenilo en n-heptano*

TABLA 7.10: Valores de las constantes cinéticas para la HDO de acetato de fenilo en n-heptano, $R^2=0.9959$

Constantes cinéticas	Valor calculado (L/gmin)
K1	0.85
K2	0.26

8. CONCLUSIONES

8.1. CONCLUSIONES

A partir de los estudios de desactivación de catalizadores de metal precioso soportado en las reacciones de hidrodeshidrogenación catalítica se pueden comentar las siguientes conclusiones

- 1.1 En las reacciones de hidrodeshidrogenación catalítica con alcohol bencílico y acetofenona, los catalizadores de rodio y rutenio resultaron ineficaces para la HDO, debido a la gran desactivación mostrada durante los estudios realizados, atribuible a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador.
- 1.2 El catalizador de platino mostró una menor pérdida de actividad en las reacciones de HDO estudiadas tanto con el alcohol bencílico como con acetofenona.
- 1.3 El soporte utilizado para dispersar la fase activa (alúmina o carbón activo) no juega un papel relevante sobre la actividad y la resistencia del catalizador empleado en las reacciones de hidrodeshidrogenación.
- 1.4 La cinética de la reacción de HDO del alcohol bencílico con platino soportado sobre alúmina se ha ajustado de manera satisfactoria a una cinética de primer orden, no siendo relevantes los efectos de transferencia de materia.
- 1.5 Los productos de reacción obtenidos para el alcohol bencílico y la acetofenona difieren en el contenido de oxígeno, siendo más favorables los productos obtenidos mediante la HDO de acetofenona para el propósito global de la tesis doctoral, tratándose de hidrocarburos no oxigenados en su totalidad, lo que los haría viables como biocombustibles.

Las conclusiones extraídas del estudio exhaustivo de la HDO de acetofenona con catalizadores de platino serían:

- 2.1 El incremento de la presión de operación de 5 a 10 bares supuso una mejora en la vida útil del catalizador, observándose menor pérdida de actividad con el tiempo. Sin embargo, a mayor presión no se apreció diferencias significativas sobre la conversión obtenida. El aumento de la temperatura de operación provoca teóricamente mayores conversiones iniciales, sin embargo, debido al aumento de la velocidad de desactivación, el efecto producido en los experimentos estudiados es el contrario.

- 2.2 El pretratamiento del catalizador, mediante la reducción con hidrógeno *in situ* en el reactor de lecho fijo, supuso una mejora en el periodo de vida del catalizador, alargándolo y produciendo un descenso más suave de la actividad catalítica. La reducción del caudal de hidrógeno perjudica tanto a la conversión como a la estabilidad, aunque favorece el proceso reduciendo los costes, debido a ello no se ha considerado favorable su reducción.
- 2.3 La formación de depósitos carbonosos parece ser la principal causa de desactivación, sin embargo, el catalizador de platino soportado sobre alúmina, únicamente logra recuperar su actividad por calcinación a 600°C, sin embargo, el mismo método de regeneración a 500°C no consigue devolver la actividad catalítica inicial al catalizador, al contrario, se produce una mayor desactivación del catalizador regenerado.
- 2.4 Al comparar distintos soportes para una misma carga del metal, en este caso de platino, el catalizador de platino soportado sobre carbón activo es el que logra operar de forma más estable al compararlo con soportes preparados en el laboratorio de óxido de titanio y óxido de silicio, y mejora el comportamiento del soporte comercial de alúmina.
- 2.5 Los estudios cinéticos realizados sobre el catalizador de platino soportado sobre alúmina y sobre carbón activo, se ajustan en todos los casos de manera satisfactoria a los mecanismos de reacción propuestos. Se observa, la afinidad por la hidrogenación del anillo aromático al operar a temperaturas por debajo de los 300°C.

Tras el estudio de otros grupos funcionales en las reacciones de HDO con catalizadores de paladio y platino soportados sobre alúmina, se pudo concluir:

- 3.1 El catalizador de Pt presenta una mayor resistencia a la desactivación bajo las mismas condiciones de operación que el catalizador de Pd, para los distintos reactivos estudiados, acetato de fenilo, acetofenona, alcohol bencílico, anisol y benzaldehído.
- 3.2 La velocidad de desactivación aumenta al incrementarse la temperatura de reacción de 275°C a 325°C, en la HDO del benzaldehído con el catalizador de Pd, del mismo modo que con la acetofenona y el catalizador de Pt. El grupo carbonilo,

favorece la desactivación del catalizador a temperaturas de reacción altas. La formación de depósitos carbonosos se establece como la principal causa de desactivación a 275°C. Sin embargo, la fuerte desactivación sufrida a 325°C, sugiere otra causa, probablemente una mayor sinterización al aumentar la temperatura.

- 3.3 Los catalizadores de Pd y Pt bajo las condiciones de operación estudiadas, 325°C y 5 bar, favorecen la hidrogenación del grupo carbonilo. Además, temperaturas suaves tampoco favorecieron la hidrogenación del grupo fenilo en la HDO de benzaldehído con Pd/Al₂O₃, al contrario que lo observado para el catalizador de platino en la reacción de HDO con acetofenona en el capítulo 6.
- 3.4 El soporte de carbón activo en los catalizadores de Pd a 325°C y 5 bar no influye sobre los productos de reacción formados en las reacciones de HDO con alcohol bencílico, benzaldehído y acetofenona. Este soporte tiene menos centros Brønsted que la alúmina, lo que unido a la temperatura de operación justifica también la no hidrogenación del anillo aromático. El carbón activo favorece la reacción de demetilación para la formación de benceno en la HDO de benzaldehído.
- 3.5 Los productos de reacción resultantes de la HDO de anisol y acetato de fenilo, presentan un elevado contenido en oxígeno, por lo que dificultarían su hipotético uso como biocombustibles, así Pd y Pt, no resultan eficaces bajo las condiciones de operación estudiadas para el propósito de desoxigenar para estos compuestos modelo.
- 3.6 El catalizador de Pt favorece las reacciones de transmetilación, esto ha sido observado en la reacción de HDO del benzaldehído y la acetofenona a 325°C y 5 bar, en ambas reacciones se obtiene benceno como producto de reacción, en el primer caso por transmetilación de tolueno, y en la acetofenona por transmetilación de etilbenceno, esta vía de formación no fue observada con el catalizador de Pd en ninguna de las dos reacciones de HDO.
- 3.7 El catalizador de Pt favorece la reacción de hidrogenólisis del fenol para la obtención de benceno en la reacción de HDO de acetato de fenilo, mecanismo de reacción que no se produce bajo las mismas condiciones de operación con el catalizador de paladio.

3.8 Los estudios cinéticos de benzaldehído con catalizadores de paladio y platino y de acetato de fenilo con catalizadores de platino soportados todos sobre alúmina, se ajustaron de forma satisfactoria a los mecanismos de reacción propuestos, correspondientes a cinéticas de primer orden.

9. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. 2008/2009, R. D. "Fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables." Departamento Europeo y Consejo Europeo.
2. Andersen, R., W. Towers and P. Smith (2005). "Assessing the potential for biomass energy to contribute to Scotland's renewable energy needs." *Biomass and Bioenergy* **29**(2): 73-82.
3. Babcock, M. (1997). "Studies on the Thermal Processing of Biomass and Waste Materials." ETSU, B/T1/00358/Rep.
4. Badawi, M., J. F. Paul, S. Cristol, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, D. Lambert, X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, J. El Fallah, J. P. Gilson, L. Mariey, A. Travert and F. Maugé (2011). "Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study." *Journal of Catalysis* **282**(1): 155-164.
5. Beis, S., Ö. Onay and Ö. Koçkar (2002). "Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions." *Renewable Energy* **26**(1): 21-32.
6. Berndes, G., M. Hoogwijk and R. van den Broek (2003). "The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies." *Biomass and Bioenergy* **25**(1): 1-28.
7. BP (2014). "Statistical Review of World Energy."
8. Bridgwater, A. (1996). "Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass." *Catalysis today* **29**(1): 285-295.
9. Bridgwater, A., D. Meier and D. Radlein (1999). "An overview of fast pyrolysis of biomass." *Organic Geochemistry* **30**(12): 1479-1493.
10. Bridgwater, A. V. (1999). "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **51**(1-2): 3-22.
11. Bu, Q., H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang and R. Ruan (2012). "A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis." *Bioresource Technology* **124**(0): 470-477.

12. Bui, V. N., D. Laurenti, P. Afanasiev and C. Geantet (2011). "Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity." *Applied Catalysis B: Environmental* **101**(3): 239-245.
13. Carberry, J. (1987). *Physico-chemical aspects of mass and heat transfer in heterogeneous catalysis*. Catalysis, Springer: 131-171.
14. Carrier, M., A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.-M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell and C. Aymonier (2011). "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass." *Biomass and Bioenergy* **35**(1): 298-307.
15. Castells, X. E. (2012). *Tratamiento y valorización energética de residuos*, Ediciones Díaz de Santos.
16. Cervený, L. (1988). "Catalytic hydrogenation." Ed. Elsevier **Capítulo 6**.
17. Chen, M. (2013). "Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds on supported noble metal catalysts."
18. Chen, C.-S. and H.-W. Chen (2004). "Enhanced selectivity and formation of ethylbenzene for acetophenone hydrogenation by adsorbed oxygen on Pd/SiO₂." *Applied Catalysis A: General* **260**(2): 207-213.
19. Chen, C.-S., H.-W. Chen and W.-H. Cheng (2003). "Study of selective hydrogenation of acetophenone on Pt/SiO₂." *Applied Catalysis A: General* **248**(1-2): 117-128.
20. Chen, M., N. Maeda, A. Baiker and J. Huang (2012). "Molecular Insight into Pt-Catalyzed Chemoselective Hydrogenation of an Aromatic Ketone by In Situ Modulation-Excitation IR Spectroscopy." *Acs Catalysis* **2**(9): 2007-2013.
21. Cheng, J. (2010). *Biomass to renewable energy processes*, CRC Press Inc.
22. Czernik, S., R. Evans and R. French (2007). "Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil." *Catalysis Today* **129**(3): 265-268.
23. Demirbaş, A. (2001). "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals." *Energy conversion and Management* **42**(11): 1357-1378.
24. Edelman, M. C., M. K. Maholland, R. M. Baldwin and S. W. Cowley (1988). "Vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation of benzofuran." *Journal of Catalysis* **111**(2): 243-253.
25. Elliott, D. C. (2007). "Historical developments in hydroprocessing bio-oils." *Energy & Fuels* **21**(3): 1792-1815.

-
26. Elliott, D. C. and T. R. Hart (2008). "Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil." *Energy & Fuels* **23**(2): 631-637.
 27. Ferrari, M., S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon and P. Grange (2001). "CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature." *Catalysis today* **65**(2): 257-264.
 28. Friedrich, J. and J. Fernández González (1999). "energía de la biomasa."
 29. Froment, G. F., K. B. Bischoff and J. De Wilde (1990). *Chemical reactor analysis and design*, Wiley New York.
 30. Furimsky, E. (2000). "Catalytic hydrodeoxygenation." *Applied Catalysis A: General* **199**(2): 147-190.
 31. Furimsky, E. and F. E. Massoth (1999). "Deactivation of hydroprocessing catalysts." *Catalysis Today* **52**(4): 381-495.
 32. Gandarias, I., V. Barrio, J. Requies, P. Arias, J. Cambra and M. Güemez (2008). "From biomass to fuels: Hydrotreating of oxygenated compounds." *International Journal of Hydrogen Energy* **33**(13): 3485-3488.
 33. Gao, D., C. Schweitzer, H. T. Hwang and A. Varma (2014). "Conversion of guaiacol on noble metal catalysts: Reaction performance and deactivation studies." *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
 34. Gil, M.-A. C., M. Castro and C. S. Naranjo (1997). *Biocombustibles*, Progensa Editorial.
 35. Gevert, B., J. Otterstedt and F. Massoth (1987). "Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols." *Applied catalysis* **31**(1): 119-131.
 36. Goyal, H. B., D. Seal and R. C. Saxena (2008). "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12**(2): 504-517.
 37. Gualda, G. and S. Kasztelan (1996). "Initial Deactivation of Residue Hydrodemetallization Catalysts." *Journal of Catalysis* **161**(1): 319-337.
 38. Guo, Y. W., Y. Wei, F. (2001). "Research progress in biomass flash pyrolysis technology for liquids production." *Chemical industry engineering progress* **8**: 13-17.
 39. Gutierrez, A., R. K. Kaila, M. L. Honkela, R. Slioor and A. O. I. Krause (2009). "Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts." *Catalysis Today* **147**(3-4): 239-246.
 40. Haffad, D., U. Kameswari, M. M. Bettahar, A. Chambellan and J. C. Lavalley (1997). "Reduction of benzaldehyde on metal oxides." *Journal of Catalysis* **172**(1): 85-92.

41. Hayes, D. J. (2009). "An examination of biorefining processes, catalysts and challenges." *Catalysis Today* **145**(1–2): 138-151.
42. Huang, J., Y. Jiang, N. van Vegten, M. Hunger and A. Baiker (2011). "Tuning the support acidity of flame-made Pd/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for chemoselective hydrogenation." *Journal of Catalysis* **281**(2): 352-360.
43. Jiang, Y., R. Büchel, J. Huang, F. Krumeich, S. E. Pratsinis and A. Baiker (2012). "Solvent-free Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds Cyclopentanone and Acetophenone over Flame-made Bimetallic Pt-Pd/ZrO₂ Catalysts." *ChemSusChem* **5**(7): 1190.
44. Jin, S., Z. Xiao, C. Li, X. Chen, L. Wang, J. Xing, W. Li and C. Liang (2014). "Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts." *Catalysis Today* **234**(0): 125-132.
45. Keane, M. A. (1997). "Gas phase hydrogenation/hydrogenolysis of benzaldehyde and o-tolualdehyde over Ni/SiO₂." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **118**(2): 261-269.
46. Klass, D. L. (1998). *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*, Academic press.
47. Kwon, K. C., H. Mayfield, T. Marolla, B. Nichols and M. Mashburn (2011). "Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels." *Renewable Energy* **36**(3): 907-915.
48. Laurent, E. and B. Delmon (1994). Deactivation of a Sulfided NiMo/γ-Al₂O₃ during the Hydrodeoxygenation of Bio-Oils: Influence of a High Water Pressure. *Studies in Surface Science and Catalysis*. B. Delmon and G. F. Froment, Elsevier. **Volume 88**: 459-466.
49. Laurent, E. and B. Delmon (1994). "Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/γ-Al₂O₃ and NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide." *Applied Catalysis A: General* **109**(1): 97-115.
50. Lemus, R. and R. Lal (2005). "Bioenergy crops and carbon sequestration." *Critical Reviews in Plant Sciences* **24**(1): 1-21.
51. Levenspiel, O. (2002). *Ingeniería de las reacciones químicas*, Reverté.
52. Li, K., R. Wang and J. Chen (2011). "Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni₂P, MoP, and NiMoP catalysts." *Energy & Fuels* **25**(3): 854-863.
53. Li, M., X. Wang, N. Perret and M. A. Keane (2014). "Enhanced production of benzyl alcohol in the gas phase continuous hydrogenation of benzaldehyde over Au/Al₂O₃." *Catalysis Communications* **46**(0): 187-191.

-
54. Liu, Q., S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo and K. Cen (2008). "Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **82**(1): 170-177.
 55. Lopez, E., S. Ordonez and F. Diez (2006). "Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride." *Applied Catalysis B: Environmental* **62**(1-2): 57-65.
 56. Lu, Q., W.-Z. Li and X.-F. Zhu (2009). "Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils." *Energy Conversion and Management* **50**(5): 1376-1383.
 57. Massoth, F., P. Politzer, M. Concha, J. Murray, J. Jakowski and J. Simons (2006). "Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties." *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(29): 14283-14291.
 58. McKendry, P. (2002). "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass." *Bioresource technology* **83**(1): 37-46.
 59. McKendry, P. (2002). "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies." *Bioresource technology* **83**(1): 47-54.
 60. Mears, D. E. (1971). "Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors." *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **10**: 541-547.
 61. Menéndez, E. (2006). *La próxima crisis de los Hidrocarburos. Reflexiones desde Europa y España.*
 62. Mochizuki, T., S.-Y. Chen, M. Toba and Y. Yoshimura (2014). "Deoxygenation of guaiacol and woody tar over reduced catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* **146**(0): 237-243.
 63. Mohan, D., C. U. Pittman and P. H. Steele (2006). "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review." *Energy & Fuels* **20**(3): 848-889.
 64. Mortensen, P. M., J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen and A. D. Jensen (2011). "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels." *Applied Catalysis A: General* **407**(1-2): 1-19.
 65. Nava, R., B. Pawelec, P. Castaño, M. Álvarez-Galván, C. Loricera and J. Fierro (2009). "Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* **92**(1): 154-167.
 66. Network, B. U. (2002). "Manuales sobre energía renovable: Biomasa." *Fortalecimiento de la capacidad en energía renovable para América central*: 56.

67. Netzel, D. A., F. P. Miknis, J. M. Mitzel, T. Zhang, P. D. Jacobs and H. W. Haynes Jr (1996). "Carbon-13 solid-state n.m.r. investigation of coke deposits on spent catalysts used in coal liquefaction." *Fuel* **75**(12): 1397-1405.
68. Nimmanwudipong, T., R. C. Runnebaum, D. E. Block and B. C. Gates (2011). "Catalytic conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: reaction network including hydrodeoxygenation reactions." *Energy & Fuels* **25**(8): 3417-3427.
69. Oasmaa, A. and S. Czernik (1999). "Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users." *Energy & Fuels* **13**(4): 914-921.
70. Ordoñez, S. (1999). "Hidrodechloración de compuestos organohalogenados alifáticos sobre catalizadores desechables y de metal precioso soportado." Tesis doctoral, Universidad de Oviedo.
71. Ordonez, S., F. V. Díez and H. Sastre (2001). "Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* **31**(2): 113-122.
72. Ordoñez, S., H. Sastre and F. Díez (2000). "Abatement of chlorinated pollutants in organic wastes using catalytic hydrodechlorination." *Recent research developments in chemical engineering*: 327-339.
73. Ordóñez, S., H. Sastre and F. V. Díez (2000). "Hydrodechlorination of organochlorinated aliphatic compounds over nickel catalysts." *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **70**(1): 61-66.
74. Ordóñez, S., H. Sastre and F. V. Díez (2000). "Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* **25**(1): 49-58.
75. Parthasarathy, P. and K. S. Narayanan (2014). "Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review." *Renewable Energy* **66**(0): 570-579.
76. Pasangulapati, V., K. D. Ramachandriya, A. Kumar, M. R. Wilkins, C. L. Jones and R. L. Huhnke (2012). "Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass." *Bioresource technology* **114**: 663-669.
77. Pedrajas, J. I. (2007). "El Mercado de los biocombustibles sólidos para calefacción: presente y futuro de los pellets en España." Asociación de productores de Energías Renovables.
78. PER (2010-2020). "Plan de Energías renovables para su aplicación en el periodo 2011-2020." Ministerio de Industria, Energía y Medio Ambiente.

-
79. Pérez, J., J. Muñoz-Dorado, T. de la Rubia and J. Martínez (2002). "Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview." *International Microbiology* **5**(2): 53-63.
80. Pérez-Ramírez, J., R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn and J. A. Moulijn (2000). "The six-flow reactor technology: A review on fast catalyst screening and kinetic studies." *Catalysis Today* **60**(1–2): 93-109.
81. Procházková, D., P. Zámotný, M. Bejblová, L. Červený and J. Čejka (2007). "Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts." *Applied Catalysis A: General* **332**(1): 56-64.
82. R.D. (2007). "Regulación de la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial." 25 de Mayo de 2007.
83. Ramiah, M. (1970). "Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin." *Journal of Applied Polymer Science* **14**(5): 1323-1337.
84. Raveendran, K., A. Ganesh and K. C. Khilar (1996). "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components." *Fuel* **75**(8): 987-998.
85. Renewables (2012). "Global Status Report." REN 21.
86. Romero, Y., F. Richard and S. Brunet (2010). "Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism." *Applied Catalysis B: Environmental* **98**(3–4): 213-223.
87. Runnebaum, R. C., T. Nimmanwudipong, D. E. Block and B. C. Gates (2011). "Catalytic conversion of anisole: evidence of oxygen removal in reactions with hydrogen." *Catalysis Letters* **141**(6): 817-820.
88. Saadi, A., Z. Rassoul and M. M. Bettahar (2006). "Reduction of benzaldehyde on alkaline earth metal oxides." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **258**(1–2): 59-67.
89. Saha, B. C. (2003). "Hemicellulose bioconversion." *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **30**(5): 279-291.
90. Sankaranarayanan, T. M., A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano and P. Pizarro (2014). "Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties." *Catalysis Today*(0).

91. Saxena, R., D. Seal, S. Kumar and H. Goyal (2008). "Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12**(7): 1909-1927.
92. Scholze, B. and D. Meier (2001). "Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **60**(1): 41-54.
93. Şenol, O., E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava and A. Krause (2007). "Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts." *Journal of molecular catalysis A: Chemical* **277**(1): 107-112.
94. Şenol, O. İ., T. R. Viljava and A. O. I. Krause (2005). "Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: The effect of water." *Catalysis Today* **106**(1-4): 186-189.
95. Şenol, O. İ., T. R. Viljava and A. O. I. Krause (2005). "Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts." *Catalysis Today* **100**(3-4): 331-335.
96. Şenol, O. İ., T. R. Viljava and A. O. I. Krause (2007). "Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts." *Applied Catalysis A: General* **326**(2): 236-244.
97. Sitthisa, S. and D. E. Resasco (2011). "Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni." *Catalysis letters* **141**(6): 784-791.
98. Skoog Douglas, A. and J. Leary James (1994). "Análisis Instrumental." México, Editorial Mc Graw-Hill 4a.
99. Tan, S., Z. Zhang, J. Sun and Q. Wang (2013). "Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5." *Chinese Journal of Catalysis* **34**(4): 641-650.
100. Urien Pinedo, A. (2013). "Obtención de Biocarbones y Biocombustibles mediante pirólisis de Biomasa Residual."
101. Vagia, E. C. and A. A. Lemonidou (2008). "Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts." *Applied Catalysis A: General* **351**(1): 111-121.
102. Van Krevelen, D. (1950). "Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal." *Fuel* **29**(12): 269-284.
103. Vannice, M. A. and D. Poondi (1997). "The effect of metal-support interactions on the hydrogenation of benzaldehyde and benzyl alcohol." *Journal of Catalysis* **169**(1): 166-175.
104. Viljava, T. R., R. S. Komulainen and A. O. I. Krause (2000). "Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation." *Catalysis Today* **60**(1-2): 83-92.

-
105. Vinterbäck, J. (2004). "Pellets 2002: the first world conference on pellets." *Biomass and Bioenergy* **27**(6): 513-520.
 106. Wang, D., S. Czernik and E. Chornet (1998). "Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils." *Energy & Fuels* **12**(1): 19-24.
 107. Wang, H., J. Male and Y. Wang (2013). "Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds." *ACS Catalysis* **3**(5): 1047-1070.
 108. Wildschut, J., F. H. Mahfud, R. H. Venderbosch and H. J. Heeres (2009). "Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts." *Industrial & engineering chemistry research* **48**(23): 10324-10334.
 109. Xiu, S. and A. Shahbazi (2012). "Bio-oil production and upgrading research: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**(7): 4406-4414.
 110. Xu, F. (2010). Chapter 2 - Structure, Ultrastructure, and Chemical Composition. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. R.-C. Sun. Amsterdam, Elsevier: 9-47.
 111. Yaman, S. (2004). "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks." *Energy conversion and management* **45**(5): 651-671.
 112. Yang, H., R. Yan, H. Chen, D. H. Lee and C. Zheng (2007). "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis." *Fuel* **86**(12): 1781-1788.
 113. Zhang, Q., J. Chang, T. Wang and Y. Xu (2007). "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research." *Energy Conversion and Management* **48**(1): 87-92.
 114. Zhao, H. Y., D. Li, P. Bui and S. T. Oyama (2011). "Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts." *Applied Catalysis A: General* **391**(1-2): 305-310.
 115. Zhu, X., L. L. Lobban, R. G. Mallinson and D. E. Resasco (2011). "Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst." *Journal of Catalysis* **281**(1): 21-29.

APÉNDICES

APÉNDICE 1: <i>Método de cálculo empleado para el ajuste de la ecuaciones cinéticas.....</i>	311
---	-----

APÉNDICE 1: MÉTODO DE CÁLCULO EMPLEADO PARA EL AJUSTE DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS

El procedimiento a seguir para el cálculo de los parámetros a partir de los resultados experimentales llevado a cabo mediante el programa *Scientist 2.0*. (*Micromath, Inc*) es el que sigue. En este caso se incluye a modo de ejemplo, el programa utilizado para el ajuste de los datos cinéticos en la HDO de benzaldehído en n-heptano con Paladio alúmina a 325°C y 5 bar, apartado 7.2.3.

El programa requiere un archivo en el que se escribe el modelo matemático, definiendo las variables y los parámetros. En este caso la variable independiente será el tiempo espacial, y las variables dependientes las concentraciones de los productos de reacción. Los parámetros que el programa permite por tanto determinar son las constantes cinéticas de la reacción química planteada. El modelo matemático propuesto, que se ha desarrollado se introduce en el programa de la siguiente forma:

```
// MicroMath Scientist Model File
IndVars: T
DepVars: CA, CB, CC, CD
Params: K1, K2, K3, K4
CA'=-K1*CA-K4*CA+K2*CB
CB'=K1*CA-K3*CB-K2*CB
CC'=K3*CB
CD'=K4*CA
T=0
CA=0.002
CB=0
CC=0
CD=0
***
```

En un segundo archivo, que es en realidad una hoja de datos, se escriben los resultados reales obtenidos de manera experimental de las variables objeto de estudio. En el tercer archivo se dan valores iniciales a los parámetros, en este caso a las constantes cinéticas de la reacción, y a partir de las mismas el programa las ajusta. La ventana principal del programa se muestra en la Figura 9.1.

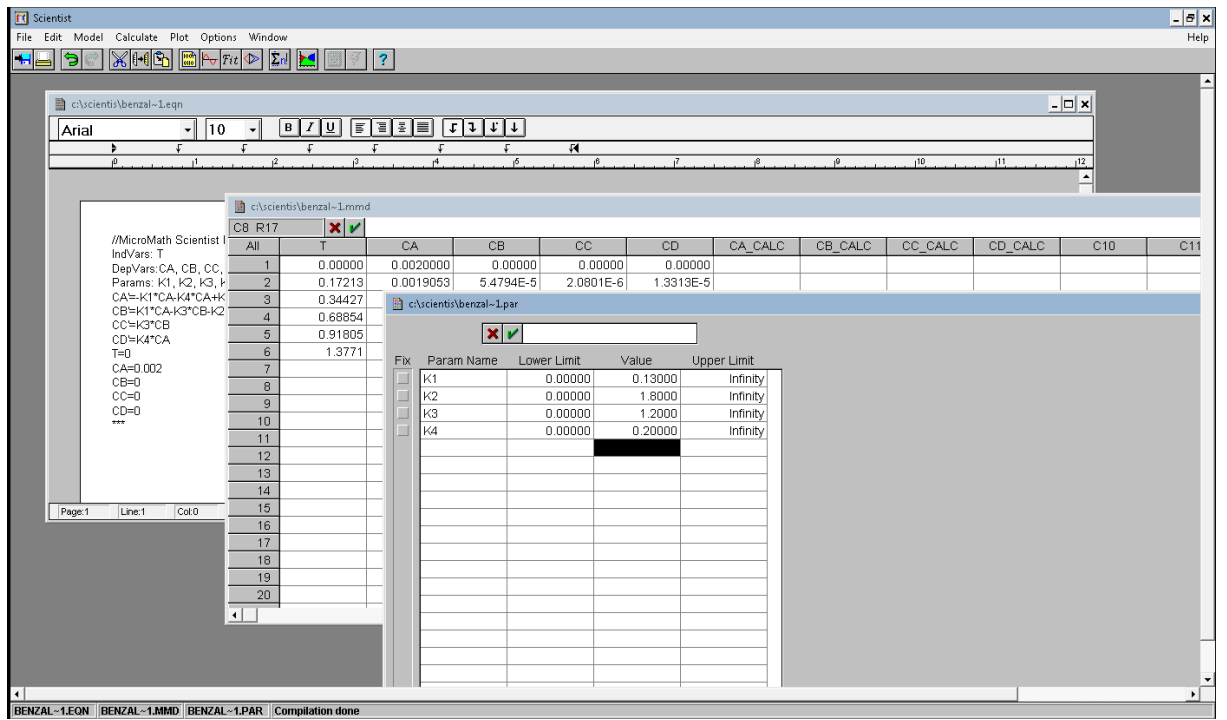


Figura 9.1: Ventana del programa Scientist 2.0 (Benzaldehído en n-hetpano)