

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA  
INDUSTRIAL

**TRABAJO FIN DE GRADO**

*Diseño de un proceso integrado para la  
producción de alcohol furfurílico a partir  
de residuos lignocelulósicos*

**Alumno/Alumna:** Argote, Sánchez, Iñigo

**Director/Directora:** Gandarias, Goikoetxea, Iñaki

**Curso:** 2017-2018

**Fecha:** Miércoles, 27/06/2018



## **RESUMEN**

En este documento se plantea el uso del 2-Metilfurano (2-MF) como disolvente en la hidrogenación de Furfural (FUR) a Alcohol Furfurílico (FOL), a fin de dar respuesta a la cada vez mayor demanda de productos cuya materia prima son recursos fósiles, siendo estos últimos no renovables. Por tanto, se realizan experimentos para hallar la temperatura óptima, el catalizador óptimo, y se comprueba la reproducibilidad de los experimentos con la viabilidad tecno-económica en mente. De esta forma, se logra un proceso que facilitará las etapas de separación del FUR y purificación del FOL.

In this document the use of 2-Methylfuran (2-MF) as a solvent for the hydrogenation of Furfural (FUR) to Furfuryl Alcohol (FOL) is presented, in order to engage the increasing demand of products whose raw materials are fossil products, being the latest non-renewable. Therefore, experiments are carried on in order to find the optimum temperature, optimum catalyst and to check the reproducibility of the experiments keeping in mind the techno-economic feasibility. This way, a process that will help the FUR separation stage and the FOL purification stage is achieved.

Dokumentu honetan 2-Metilfuranen (2-MF) erabilera disolbatzaile bezala proposatzen da, Furfuralaren (FUR) hidrogenazioa Furfuril alkohola lortzeko aurkezten da, lehengaiak baliabide fosilak dituzten produktuen eskaera gero eta handiagoa, aurre egiteko, azken hau berriztagarria ez izanda. Ondorioz, esperimenduak gauzatzen dira, tenperatura optimoa eta katalizatzaile optimoa aurkitzeko, eta esperimenduen errepikagarritasuna egiaztatzeko bideragarritasun tekno-ekonomikoa gogoan izanda. Horrela, FURen bereizketa prozesuaren eta FOLen xahupen prozesuaren samurketa lortzen duen prozesu bat gauzatzen da.

## INDICE

RESUMEN .....	I
INDICE.....	II
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS.....	V
Figuras.....	V
Tablas .....	VI
1. MEMORIA.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.2. CONTEXTO .....	3
1.3. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO .....	12
1.4. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE .....	13
1.4.1. Producción actual de FOL.....	13
1.4.2. Estado de la Investigación.....	16
1.5. BENEFICIOS DEL PROYECTO .....	23
1.5.1. Beneficios sobre la producción .....	23
1.5.2. Beneficios de una producción mejorada.....	24
1.6. ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS.....	25
1.6.1. Fase de la reacción.....	25
1.6.2. Tipo de reactor.....	25
1.6.3. Temperatura .....	26
1.6.4. Catalizador .....	26
1.6.5. Disolvente .....	26
1.7. ANÁLISIS DE RIESGOS.....	28
1.7.1. Descripción de riesgos .....	28

1.7.2. Matriz probabilidad-impacto .....	29
1.7.3. Plan de contingencia.....	30
1.8. SELECCIÓN DE PROPUESTA. DISEÑO .....	32
1.8.1. Selección de propuesta.....	32
1.8.2. Diseño de análisis.....	34
2. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL TRABAJO.....	37
2.1. DESCRIPCIÓN DE TAREAS, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS.....	37
2.1.1. Preparación de catalizadores.....	37
2.1.2. Análisis de muestras.....	46
2.1.3. Uso de reactores discontinuos.....	52
2.1.4. Limpieza.....	57
2.2. CÁLCULOS REALIZADOS.....	58
2.2.1. Masa de compuestos tras la reacción .....	58
2.2.2. Rendimiento y conversión .....	58
2.3. PLANIFICACIÓN Y DIAGRAMA DE GANTT .....	60
2.3.1. Planificación.....	60
2.3.2. Diagrama de Gantt.....	66
2.4. RESULTADOS .....	70
2.4.1. Patrones y calibración.....	70
2.4.2. Selección de temperatura.....	75
2.4.3. Selección de cantidad de cobre en el catalizador.....	78
2.4.4. Catalizadores comerciales.....	81
2.4.5. Estabilidad del catalizador .....	83
3. ASPECTOS ECONÓMICOS .....	93

3.1. PRESUPUESTO.....	93
3.1.1. Horas Internas.....	93
3.1.2. Amortizaciones .....	93
3.1.3. Gastos .....	94
3.1.4. Subcontrataciones .....	95
3.1.5. Costes porcentuales .....	96
3.1.6. Costes totales .....	96
3.2. ESTUDIO PREVIO DE VIABILIDAD TECNO-ECONÓMICA.....	99
3.2.1. Extracción de FUR de su disolución acuosa .....	99
3.2.2. Viabilidad de la reacción .....	103
3.2.3. Extracción de FOL .....	104
3.2.4. Esquema de producción final.....	105
4. PROPUESTAS.....	107
4.1. CONTAMINACIÓN .....	107
4.2. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR .....	108
5. CONCLUSIONES.....	110
6. BIBLIOGRAFÍA.....	i
7. ANEXOS.....	i
7.1. NORMATIVA APLICABLE.....	i
7.1.1. Normativa respecto trabajo en laboratorio: .....	i
7.1.2. Normativa respecto a manipulación de productos químicos .....	i
7.1.3. Normativa respecto a la manipulación de equipos bajo presión .....	i
7.2. PLANOS Y ESQUEMAS .....	ii
7.2.1. Esquema de CG-FID.....	ii

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

### Figuras

Figura 1. Estructura y composición de la biomasa lignocelulósica[6]	4
Figura 2. Estructura de una única molécula de celulosa [9]	5
Figura 3. Modelo de la estructura de la lignina de píceas [9]	5
Figura 4. Ejemplo de estructura de la hemicelulosa [9]	6
Figura 5. Compuestos derivados del FUR [1]	7
Figura 6. Esquema de producción de FUR	9
Figura 7. Esquema del proceso Rosenlew	9
Figura 8. FUR y sus posibles reacciones de hidrogenación [10]	13
Figura 9. Planta de producción de FOL [1]	14
Figura 10. Contenedor de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
Figura 11. Mortero	39
Figura 12. Tamiz	39
Figura 13. Sal precursora Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2,5H <sub>2</sub> O	40
Figura 14. Balón de vidrio de fondo redondo	40
Figura 15. Rotavapor	41
Figura 16. Crisoles para el horno horizontal	42
Figura 17. Horno horizontal	42
Figura 18. Horno vertical	44
Figura 19. Ejemplo de nomenclatura	45
Figura 20. n-Hexano	45
Figura 21. Rampa de temperaturas - Gráfica	48
Figura 22. Tapones de vial de GC-FID	51
Figura 23. Reactor, parte <i>inferior</i>	53
Figura 24. Reactor, parte <i>superior</i>	53
Figura 25. Filtro para muestras	55
Figura 26. Vial de análisis	55

Figura 27. Diagrama de Gantt del proyecto _____	68
Figura 28. Ejemplo de análisis en el GC-FID _____	72
Figura 29. Factores de respuesta _____	74
Figura 30. Experimentos a diferentes temperaturas con catalizador 35Cu _____	76
Figura 31. Rendimiento de las reacciones a diferentes temperaturas _____	77
Figura 32. Rendimiento VS porcentaje de cobre en catalizador _____	79
Figura 33. Conversión VS porcentaje de cobre en catalizador _____	79
Figura 34. Comparación entre catalizadores comerciales – Conversión _____	82
Figura 35. Comparación entre catalizadores comerciales – Rendimiento _____	82
Figura 36. FUR real VS comercial – Conversión _____	84
Figura 37. FUR real VS comercial – Rendimiento _____	85
Figura 38. Contaminado (erróneo) y sin contaminar (correcto) _____	86
Figura 39. FUR destilado _____	87
Figura 40. Relación 0.125 cat./FUR mediante diferentes tratamientos _____	88
Figura 41. 10Cu con 0.25 de relación _____	90
Figura 42. 0,125 de relación, comparación entre 2-MF _____	90
Figura 43. W220, relación 0,25; 2-MF no contaminado y MTHF _____	91
Figura 44. Producción de 2-MF desde biomasa lignocelulósica [31] _____	101
Figura 45. Producción propuesta de FUR _____	102
Figura 46. Esquema de separación FOL/2-MF _____	105
Figura 47. Esquema de producción final _____	106
Figura 48. GC-FID _____	ii
Figura 49. Esquema GC-FID _____	ii

## **Tablas**

Tabla 1. Usos del FUR y sus cantidades en peso [1] _____	7
Tabla 2. Producción de FUR en diferentes países [1] _____	8
Tabla 3. Evolución de la producción de FOL desde 1987 hasta 2003 [1] _____	10
Tabla 4. Tabla resumen de fase gaseosa _____	18
Tabla 5. Tabla resumen de fase líquida _____	21

Tabla 6. Tabla resumen del Estado del Arte	22
Tabla 7. Matriz Probabilidad - Impacto	30
Tabla 8. Tabla de experimentos de temperaturas	35
Tabla 9. Tabla de experimentos de porcentaje de cobre	35
Tabla 10. Tabla de experimentos de ratio catalizador/reactivo	36
Tabla 11. Tabla de experimentos de catalizadores comerciales	36
Tabla 12. Rampa de temperaturas - Tabla	48
Tabla 13. Hitos del proyecto	66
Tabla 14. Hitos y sus respectivos días previstos	69
Tabla 15. Compuestos y sus tiempos de retención	71
Tabla 16. Composición del primer patrón	72
Tabla 17. Composición del segundo patrón	73
Tabla 18. Composición del tercer patrón	73
Tabla 19. Composición del cuarto patrón	73
Tabla 20. Factores de respuesta	74
Tabla 21. Experimentos de temperatura	75
Tabla 22. Experimentos de porcentaje de cobre	78
Tabla 23. Experimentos con catalizadores comerciales	81
Tabla 24. Reacción con FUR real	83
Tabla 25. Experimentos de contaminación - FUR	87
Tabla 26. Experimentos de contaminación - 2-MF	89
Tabla 27. Coste por horas internas	93
Tabla 28. Costes por amortización	94
Tabla 29. Costes por gastos	95
Tabla 30. Costes porcentuales	96
Tabla 31. Costes totales	97
Tabla 32. Presiones de vapor y volatilidad relativa [34]	100
Tabla 33. Factores de distribución del FUR en diferentes disolventes	102



# **1. MEMORIA**

## **1.1. INTRODUCCIÓN**

El presente Trabajo de Fin de Grado se ha desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química y de Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería de Bilbao (EIB), utilizando las instalaciones del grupo de investigación SUPREN. El trabajo se ha hecho bajo la dirección de Iñaki Gandarias Goikoetxea que ha guiado al alumno, de la titulación Grado en Ingeniería en Tecnología Industrial, durante el desarrollo de dicho trabajo.

En este Trabajo de Fin de Grado de investigación se pretende realizar el diseño preliminar de una planta de producción de alcohol furfurílico (FOL) a partir de biomasa. Para llevar a cabo dicho fin, se deberá estudiar las condiciones de operación (temperatura, presión de hidrógeno y tiempo de reacción) y desarrollar un catalizador activo, estable y selectivo. Se trata por tanto de un estudio de investigación en el que se han combinado trabajo experimental en el laboratorio desarrollo de técnicas analíticas y de caracterización físico-químicas, cálculos de actividad catalítica y un estudio preliminar de viabilidad industrial del proceso

El diseño de esta planta de producción se fundamenta en la necesidad de desarrollar procesos para obtener compuestos de alto valor añadido a partir de la biomasa. Es decir, en la transformación de la refinería tradicional que utiliza recursos fósiles, tales como el petróleo, en una biorrefinería cuya materia prima es biomasa proveniente de desechos no aptos para el consumo humano. A partir de dicha biomasa se sintetiza el caso concreto del FOL mediante reacciones promovidas por catalizadores, que servirá para la producción de compuestos de gran utilidad industrial, tales como aglutinantes para moldes de fundición o medicinas [1,2].

Gracias a un seguimiento del proyecto en el que tanto la dirección como el alumno han estado en comunicación constante y mutuo entendimiento, este proyecto ha sido



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

BILBOKO  
INGENIARITZA  
ESKOLA  
ESCUELA  
DE INGENIERÍA  
DE BILBAO

Memoria

llevado a cabo de manera eficaz y plena, satisfaciendo los objetivos brevemente resumidos en este apartado.

## **1.2. CONTEXTO**

Este proyecto está fuertemente influenciado por la industria petroquímica. Esta industria se basa en la conversión de petróleo o gas natural en productos útiles o materias primas [3]. Entre estos productos se encuentran combustibles, productos farmacéuticos, polímeros, colorantes y detergentes, entre muchos otros, proviniendo de la industria petroquímica el 90% de la materia prima del 90% de los productos mencionados [3,4]. El petróleo y el gas natural son, debido a su origen, productos fósiles, es decir, provienen de material orgánico, preferentemente plancton, atrapado en el lecho marino hace 300-400 millones de años y sometidos a altas presiones y temperaturas [6].

La petroquímica tiene varios problemas, siendo uno de ellos inherente a su origen. El primero, es que se consume más rápido de lo que se genera, provocando que los recursos desaparezcan [7]. El segundo es que la transformación del petróleo y del gas natural, o bien su uso como combustible, generan una gran cantidad de carbono dióxido y otros contaminantes, incluidos entre ellos gases de efecto invernadero [6,7]. La preocupación por las consecuencias que pudieran tener estos gases sobre el clima mundial fue tal que se puso en marcha el Protocolo de Kyoto, con el objetivo de reducir su generación [8]. El tercer problema está relacionado con el hecho de que muchos de los países que exportan los productos para la industria petroquímica son países con poca estabilidad económica, social o política, como puede ser el caso de Arabia Saudí, Irán, Iraq, Nigeria y Angola, pudiendo verse comprometido el suministro o que el precio sea muy variable [5,6].

Como propuesta de solución, aparece la biorrefinería, que se encarga de conseguir productos tales como biocombustibles, disolventes, plásticos o incluso alimento desde materia orgánica; en su mayoría materia proveniente de plantas (biomasa) [7,8]. Esto es muy conveniente, sobre todo debido a que la producción de biomasa a partir de plantas en los Estados Unidos está estimada en  $1.3 \cdot 10^9$  toneladas métricas anuales, teniendo en cuenta también la biomasa apta para el consumo humano [7], y que la Naturaleza produce 200 mil millones de toneladas anuales por fotosíntesis [9]. No obstante, resulta obvio

pensar que parte de la biomasa también forma parte de la alimentación humana y que por tanto su uso industrial podría entrar en competencia con el mercado alimenticio [5]. Sin embargo, la fracción de biomasa no apta para el consumo humano como madera, desechos de la agricultura, desechos de madera y biomasa acuática constituye la mayor parte de la biomasa ( $10^{10}$  toneladas métricas anuales [7,10]). Esta biomasa se denomina biomasa lignocelulósica, y es la mejor candidata para conseguir los productos deseados.

La biomasa lignocelulósica se compone de tres fracciones principales: lignina, celulosa y hemicelulosa (ver **Figura 1**). La celulosa, constituyente de entre el 40 y el 80% en peso de la biomasa lignocelulósica seca [7], es un polímero cuyos monómeros, la estructura básica, es similar a la glucosa, una hexosa con fórmula  $C_6H_{10}O_5$ . Pese a que puede estar en estado cristalino o amorfo, en la biomasa lignocelulósica aparece con estructura cristalina, formando parte de las paredes de las células y la función de fibras en la biomasa lignocelulósica (ver **Figura 2**) [10].

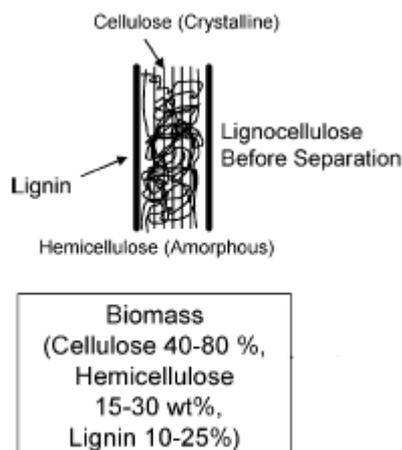


Figura 1. Estructura y composición de la biomasa lignocelulósica[6]

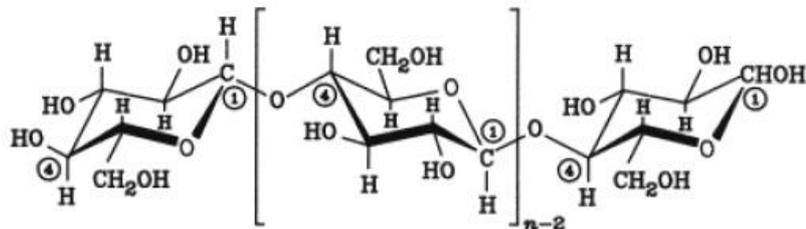


Figura 2. Estructura de una única molécula de celulosa [9]

La lignina, que constituye entre el 10 y el 25% de la masa total [7], es un polímero amorfo tridimensional, y el más complejo de entre los polímeros naturales [7]. Además, hay un amplio rango de formas, masa y tamaños para la lignina. En las plantas, su rol es dar propiedades resistentes a las células y tiene la función de matriz en este tipo de biomasa (ver Figura 3) [10].

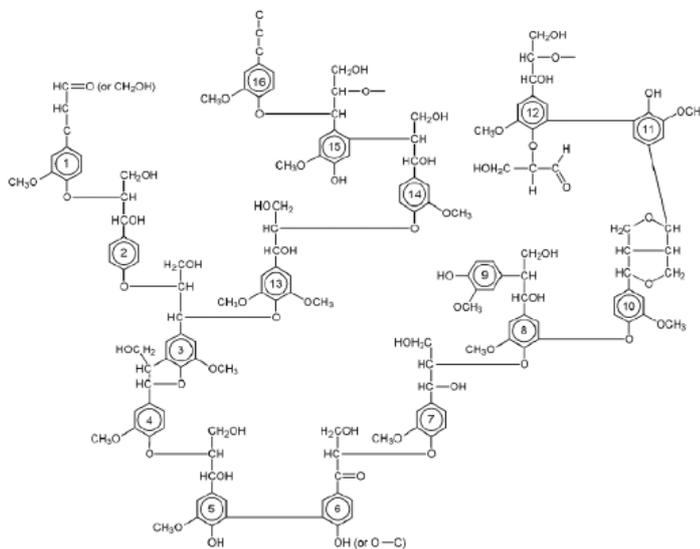
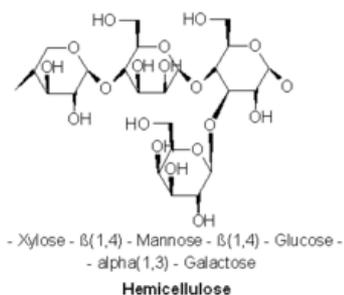


Figura 3. Modelo de la estructura de la lignina de picea [9]

Por último, la hemicelulosa constituye del 15 al 30% de la masa total [7], y sus propiedades de forma, masa y tamaños varían, del mismo modo que en la lignina. Su propiedad principal es que su composición y su estructura dependen del método de extracción. La hemicelulosa hace referencia a una familia de polisacáridos, siendo, en general, el xylano el polímero más común. La estructura básica o monómeros del xylano son compuestos de 5 carbonos, pentosas. La hemicelulosa es amorfa e insoluble en agua, mejorando la solubilidad en medio ácido y ocupa el espacio entre las fibras de la celulosa (ver **Figura 4**) [10].



**Figura 4. Ejemplo de estructura de la hemicelulosa [9]**

Esta última fracción, la hemicelulosa, es especialmente interesante; como puede observarse, junto con la celulosa, abunda en la biomasa lignocelulósica, y además, sirve como materia prima para la producción de furfural (FUR). El FUR, perteneciente a la familia de los furanes, fue obtenido por primera vez en 1845 por G. Fownes. Su principal uso industrial es la producción de FOL; entre el 60 y el 70% del FUR se destina a este fin (ver **Tabla 1**) [1]. Otros usos industriales incluyen su utilización como disolvente orgánico para resinas y polímeros [2], y su transformación en derivados de la familia de los furanes; (ver **Figura 5**) [1]. Sin embargo, los usos diferentes a la producción del FOL equivalieron únicamente a 500 toneladas en 2003 [2]. Algunos derivados del FUR, tales como el alcohol tetrahydrofurfurílico (THFA), es un excelente disolvente, biodegradable y no tóxico, y entre el resto pueden encontrarse disolventes orgánicos, resinas y compuestos farmacéuticos, tales como alcohol 5-(Dimetilaminometil)furfurílico, que sirve como compuesto intermedio para la producción de ranitidina, usado en el tratamiento de úlceras y para producir antiácidos [1,2].

Usos	Toneladas (t)
Materia prima para producir FOL	24460
Materia prima para producir THFA	905
Materia prima para producir tetrahidrofurano (THF)	13590
Aplicaciones como disolvente	3625
Otros usos	1815

Tabla 1. Usos del FUR y sus cantidades en peso [1]

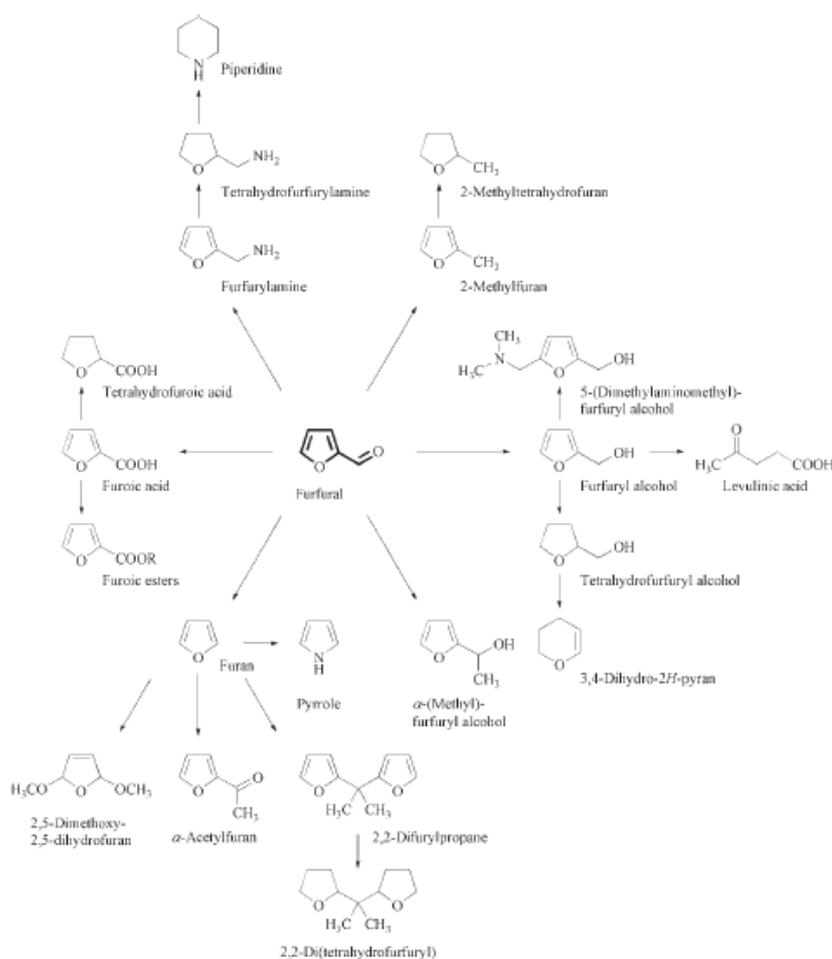


Figura 5. Compuestos derivados del FUR [1]

La primera empresa en producir FUR fue Quaker Oats en 1922, casi 100 años desde que se logró sintetizar por primera vez. Tras descubrir que el FUR servía para

producir resinas y polímeros, su producción se disparó en las décadas de los 30 y 40 [1]. Desde entonces la producción de FUR ha crecido significativamente, estando en torno a 200000 toneladas métricas en 2003 [1,2]. Los mayores productores son China, la República Dominicana y Sudáfrica [1,2], debido a que el proceso requiere de un gran consumo energético y dichos países tienen a su disposición grandes reservas de combustible o carbón que permiten mantener una alta temperatura durante un largo período de tiempo [7]. El precio actual del FUR se encuentra en torno a 1700 dólares la tonelada [2].

País	Año					
	1987	1991	1994	1999	2001	2003
China	21,7	23	45	105	100	120
Rep. Dominicana	33,5	31	35	35	35	35
Sudáfrica	13,6	13	12	18	18	20

Tabla 2. Producción de FUR en diferentes países [1]

La producción del FUR se fundamenta en la hidrólisis de los polisacáridos de la hemicelulosa usando ácidos homogéneos fuertes, tales como el ácido sulfúrico, como catalizadores[1,2]. De esta forma, se consiguen los monómeros (estructura básica) que la componen y después, mediante una deshidratación obtener FUR que será necesario extraer[1,2]. El proceso que se describirá a continuación es Quaker Oats Continuous Process, que sucede en un reactor continuo uniformemente agitado y que extrae el FUR mediante una columna de vapor de agua [1,2]. Mediante el flujo de vapor de agua, se lleva el FUR a un condensador, para después llevar a cabo un *stripping* realizado en una columna de destilación, en el cual se consigue una fase acuosa enriquecida en FUR y otra fase de FUR enriquecido en agua [1,2]. Se lleva a cabo la separación de ambas fases mediante un decantador, y mientras que la fase rica en agua se devuelve al destilador, la fase rica en FUR se alimenta a un destilador de vacío, obteniéndose FUR puro y el aceótropo FUR/agua en el destilado [1,2]. Esto puede verse esquematizado en la **Figura 6**.

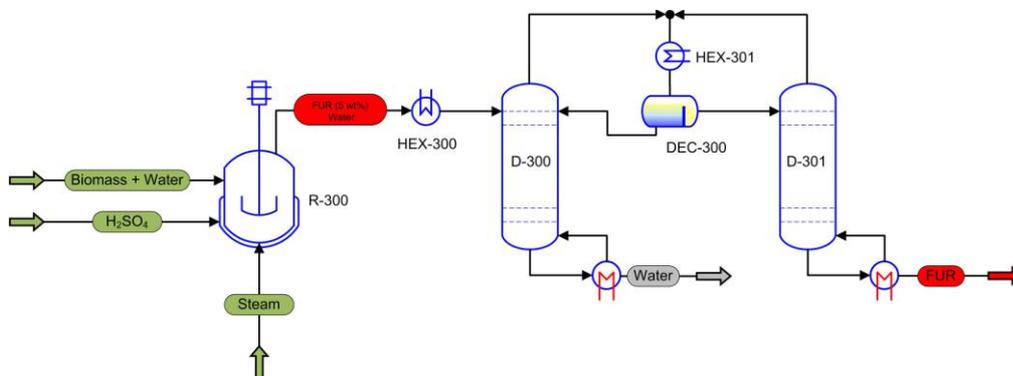


Figura 6. Esquema de producción de FUR

Cabe destacar que este esquema de producción de FUR no es el único, y que desde 1922, cuando Quaker Oats implantaron el proceso primitivo, han aparecido muchos procesos, tantos continuos como discontinuos[1]. Entre los discontinuos, está el proceso primitivo de Quaker Oats, que comparte la idea del proceso explicado en el párrafo anterior, salvo por el hecho de que el reactor es discontinuo [1]. Otro proceso continuo importante es el proceso Rosenlew (Figura 7), que se basa en un reactor tubular con stripping para la extracción del FUR.[1]

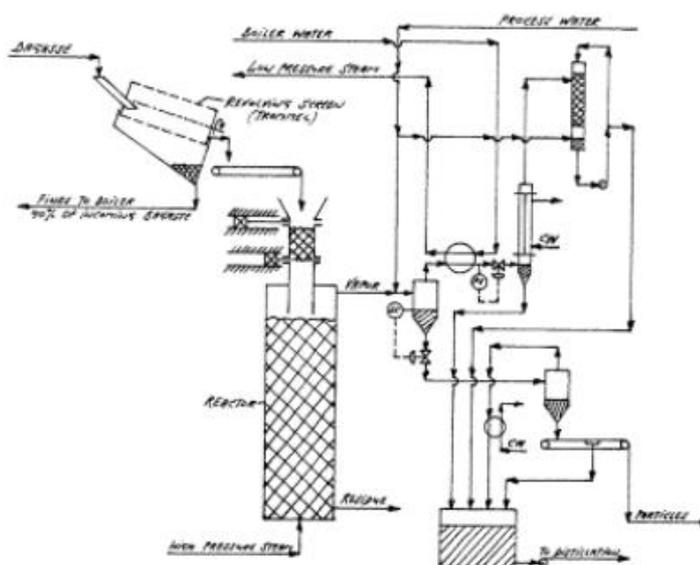


Figura 7. Esquema del proceso Rosenlew

Tal y como se ha comentado con anterioridad, el FUR se utiliza primariamente para la producción de FOL mediante un proceso de alto rendimiento (99.9% de conversión de FUR)[1] y este producto es en gran parte la razón del crecimiento de la producción del FUR. La razón del interés que despierta el FOL son sus usos, de gran importancia industrial. Debido a que es un gran disolvente, se usa como producto de limpieza de tanques, válvulas y líneas [2], pero su rol primario es de aglutinante para moldes de arena en la industria de la fundición; los suministradores de aglutinante compran la mayor parte del FOL [1]. De entre los procesos de moldeo más importantes con FOL, se encuentra el llamado *Furan No-Bake*, introducido en 1958, que aprovecha la inherente cualidad del FOL de formar resinas en medio ácido para endurecer de esta manera el molde de arena[1]. Dichas resinas son muy resistentes a la corrosión y muy estables térmicamente, y son empleadas en fibras poliméricas y la industria refractaria, entre otros muchos usos [1][2].

El consumo doméstico del FOL anual, según las Naciones Unidas, está estimado en torno a 53 millones de euros en 1992 [2], siendo China, Bélgica, Tailandia y Sudáfrica los mayores productores en 2003, año en el que se produjeron cerca de 133 mil toneladas [1]. En la **Tabla 3** puede verse la evolución de la producción de FOL, coincidente con el crecimiento en la producción de FUR.

País	Producción - 10 <sup>3</sup> t						
	1987	1991	1994	1998	1999	2003	Hidrogenación
<b>China</b>	1.8	16.7	18	52	50	70	Líquido/gas
<b>Bélgica</b>	32	32	32	32	32	32	Gas
<b>Tailandia</b>	[-]	2.3	5	15	15	13	Gas
<b>Sudáfrica</b>	11.3	10.4	8.5	11	11	11	Gas

Tabla 3. Evolución de la producción de FOL desde 1987 hasta 2003 [1]

Por tanto, el proceso de producción de FOL es viable desde un punto de vista tecno-económico, y supone una alternativa al consumo de productos fósiles. Además, las propiedades de los productos a partir del FOL son excelentes y estables. Consecuentemente, es de gran importancia el hallar alternativas al proceso convencional y la optimización de las mismas, con tal de producirlo de forma más eficiente y barata.

### **1.3. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO**

En este trabajo se pretende desarrollar un proceso de reacción para la transformación selectiva del FUR en FOL con una estrategia holística que tenga en cuenta a la hora de tomar decisiones su efecto en todo el proceso industrial: producción y separación del FUR, etapa de reacción y posterior purificación de los productos.

El alcance de este trabajo es entonces el estudio de la reacción y el análisis de la influencia de los agentes que toman parte. No obstante, hay que tener en mente que las decisiones tomadas en este trabajo no solo condicionarán las etapas posteriores de producción, sino que también condicionan las condiciones en las que el reactivo llegaría a la planta de producción.

Los objetivos parciales, dirigidos a satisfacer dicho alcance, pueden definirse como:

1. Selección de un disolvente para la reacción que además de ser estable en el medio de reacción y facilitar la producción de FOL, permita un proceso integrado, es decir, que minimice las etapas de separación y purificación necesarias en el proceso.
2. Determinar las condiciones óptimas de operación para maximizar la producción de FOL: presión, temperatura y tiempo de reacción.
3. Desarrollar un catalizador que permita llevar a cabo la reacción de forma eficiente y óptima, y que sea estable en el medio de reacción.

Con los objetivos y alcance del trabajo claro, se consigue hacer un análisis de la reacción en cuestión que permitirá la toma de decisiones en el diseño de una planta de forma eficiente

## 1.4. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE

### 1.4.1. Producción actual de FOL

La producción actual de FOL se basa en la hidrogenación de FUR mediante un catalizador, cuyo elemento activo es el cobre [1]. La composición de dicho catalizador es de extrema importancia para lograr un rendimiento a FOL elevado y evitar la rápida desactivación del catalizador. A continuación se presenta un esquema ilustrativo sobre los posibles caminos en la hidrogenación de FUR, siendo uno de los posibles productos FOL y 2-Metilfurano (2-MF) (ver **Figura 8**).

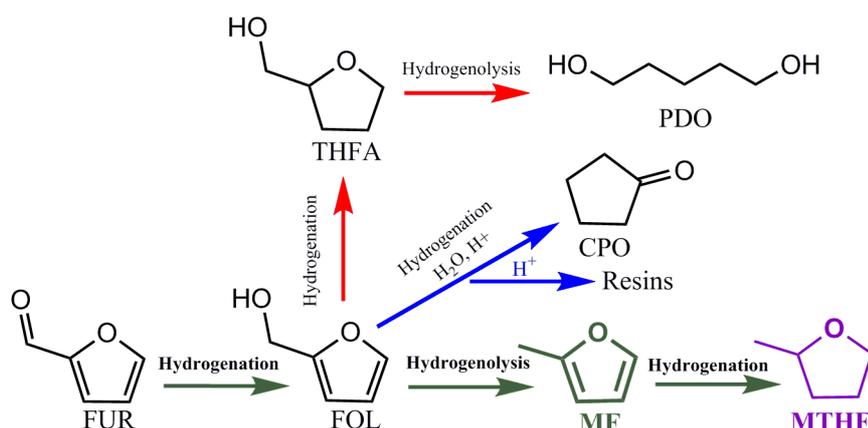


Figura 8. FUR y sus posibles reacciones de hidrogenación [10]

Pese a que la reacción puede llevarse a cabo tanto en fase líquida como gaseosa, y que ambas son factibles económicamente[11], la reacción en fase gaseosa es más común industrialmente debido a que el hidrógeno puede alimentarse a presión atmosférica, siendo los equipos, por tanto, más baratos en esta fase [1].

#### ➤ 1.4.1.1. Fase gaseosa

El primer informe de la producción de FOL en fase gaseosa data de 1927, a 140°C mediante un catalizador de cobre[1]. Debido a la desactivación del catalizador, se elevaba paulatinamente la temperatura de la reacción para mantener la actividad del catalizador, y en consecuencia se producen grandes cantidades de 2-MF al llegar a 155 y 180°C. Para



durante la reacción, como producto secundario, puede ser prevenida usándose catalizadores de cromito de cobre ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ) a temperaturas entre 120 y 160°C y presiones de hidrógeno de entre 100 y 200 bares [1]. Para evitar que la producción de resinas y de 2-MF, se deben evitar temperaturas superiores a 175°C; de esta forma, entre 120 y 160°C, el rendimiento de la reacción es de entre el 95 y 98%.

No obstante, en caso de querer aumentar la selectividad del catalizador, se puede añadir óxido de calcio, y de esta manera, poder mantener una selectividad de 99.6 y 99.9% hasta 180°C, siendo únicamente necesaria una presión de hidrógeno de 30 bares [1].

Sin embargo, debido a preocupaciones medioambientales debidas a los catalizadores basados en sales de cromito, el anterior catalizador fue dejado de lado. Como substitutos, se utilizaron catalizadores libres de estas sales, como pueden ser de cobre puro, sobre una base de óxido de zinc, óxido de magnesio o alúmina [14].

## 1.4.2. Estado de la Investigación

En esta sección se comentará el estado actual de la investigación de la reacción de hidrogenación de FUR. Esto supone comprender la fase en la que la reacción sucede (líquida o gas), el catalizador usado, la temperatura y el disolvente. Para ello, se dividirá esta sección en líquido y gas, para después hacer una tabla resumen.

La investigación actual se centra en obtener catalizadores con una mayor actividad, estabilidad y selectividad.

### ➤ 1.4.2.1. Fase gaseosa

En fase gas, la mayor parte de los estudios de investigación se centra en catalizadores heterogéneos, en estado sólido. Se centran en catalizadores cuya fase activa es fundamentalmente cobre sobre un soporte cerámico, como puede ser la alúmina.

Se han realizado diversas investigaciones sobre catalizadores que, bien en el soporte, bien en la fase activa, contienen óxido de cerio. Hay informes que constatan que el óxido de cerio es muy beneficioso en la reacción de hidrogenación[15], y eso ha sido confirmado por múltiples estudios. Uno de ellos fue llevado a cabo por Michael A. Jackson *et al.*, en el cual analizaron la hidrogenación en un catalizador cuya fase activa era óxido de cobre y cerio sobre un soporte de alúmina[16]. La reacción se llevó a cabo en un reactor tubular de 50cm de largo y 9.5mm de diámetro interno, a 175°C, con un flujo de hidrógeno de 150mL/min, y los resultados obtenidos confirmaron la actividad del catalizador prevista por su naturaleza de “redox”. No obstante, la actividad se reduce al de pocas horas debido a la aparición de depósitos carbonosos sobre el catalizador, sucediendo menos a menor flujo de FUR. El rendimiento obtenido en los catalizadores de cromito de cobre es superior a una temperatura inferior, del mismo modo que la selectividad.

Investigadores de la universidad de Málaga han trabajado ampliamente en catalizadores de cobre y níquel sobre soporte cerámico, entre los que destacan cobre sobre óxido de zinc [17], óxido de cerio [18], cobre sobre materiales arcillosos (bentolita y sepiolita) [19] y fosforo de níquel sobre óxido de silicio [20]. En el primer artículo se estudia el soporte de óxido de zinc para un catalizador de cobre con diferentes ratios de

Cu/Zn[17]. El experimento se llevó a cabo en un reactor tubular continuo, con un flujo de hidrógeno de 10mL/min, probándolo a diferentes temperaturas (170°C - 230°C). De esta forma, la conversión del FUR obtenida es del 55% en reacciones de 5 horas para aquellos catalizadores con la menor cantidad de cobre. La reacción, a las 24 horas, obtiene una conversión superior al 60% con una selectividad de FOL del 98%.

En la segunda investigación mencionada [18] la reacción se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 170 y 210°C, en un reactor tubular de 6.35mm de diámetro interior. La evolución de la conversión de FUR con la temperatura es Gaussiana, y, pese a que no puede apreciarse en esta investigación debido al estrecho rango de temperaturas, sí puede advertirse el aumento de la conversión con la temperatura. La elección del rango está fuertemente influenciada por la temperatura de reducción del catalizador (250°C); si la reacción sucede a una temperatura muy cercana, puede darse el sinterizado del catalizador, haciendo perder área de cobre útil. Del rango escogido, la mejor conversión y selectividad se dan a 190°C con 83% y 70% respectivamente. La relación molar de Cu/Ce es de 6, siendo 2-MFo (2-MF) el único producto secundario [18].

Continuando con el tercer artículo nombrado, la reacción de hidrogenación del FUR fue investigada con catalizadores de cobre sobre materiales arcillosos, bentonita y sepiolita, debido a que los soportes tienen estructuras muy diferentes[19] y que son eficaces en los procesos de adsorción [21]. La reacción se lleva a cabo entre 170 y 230°C (variando la temperatura de 20 en 20) en un reactor continuo, con un flujo de hidrógeno de entre 10 y 60 mL/min, se obtiene una conversión del 83% para el catalizador de 45% cobre sobre bentonita y del 52% para el catalizador de 45% cobre sobre sepiolita, tras haber probado múltiples concentraciones de cobre. La influencia de la temperatura muestra una distribución de campana de Gauss entre 190 y 210°C, donde se da la máxima actividad.

Por último, también cabe destacar catalizadores de diferentes composiciones, como puede ser fosfuro de níquel sobre óxido de silicio, siendo el fosfuro de níquel interesante debido a que la presencia del fósforo aumenta las propiedades de

hidrogenación del níquel[22]. En la investigación llevada a cabo por los investigadores de la universidad de Málaga, la conversión del FUR es del 88% a los 190°C [20]. No obstante, es el 2-MF el producto principal de la reacción, con un rendimiento del 73% para el catalizador con un 15% de níquel.

A continuación puede verse una tabla resumiendo los artículos más importantes (ver **Tabla 4**)

Ref.	Continuo /Discontinuo	Temperaturas	Catalizador	Tiempo de reacción / Dimensión de reactor tubular	Conclusiones
[15]	Continuo - Tubular	175°C	CuO-CeO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50cm de largo, 9.5mm de diámetro interior	Gran rendimiento a T<175°C / Aparición de depósitos carbonosos sobre el cat.
[16]	Continuo - Tubular	170°C - 230°C (de 20°C en 20°C)	Cu/ZnO	6.35mm de diámetro interior	Mejores conversiones a bajas temperaturas con menor cantidad de cobre
[17]	Continuo - Tubular	170°C - 190°C - 210°C	Cu/CeO <sub>2</sub>	6.35mm de diámetro interior	A 190°C, la conversión y rendimiento son del 83% y del 70% respectivamente
[18]	Continuo / Tubular	170°C - 230°C (de 20 en 20)	Cu/Sep y Cu/Bent	6.35mm de diámetro interior	45Cu/Bent. da los mejores resultados a 210°C, con gran selectividad
[19]	Continuo / Tubular	190°C	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	6.35mm de diámetro interior	88% de conversión de FUR, pero producto primariamente 2-MF con 15% de Ni

**Tabla 4. Tabla resumen de fase gaseosa**

#### ➤ 1.4.2.2. Fase líquida

La fase líquida no se aplica tanto industrialmente, ya que tiene el inconveniente de las altas presiones que los equipos tienen que soportar. Por tanto, hay más margen de mejora del proceso, y esto implica un mayor número de investigaciones, siendo también mayor la variedad de catalizadores, disolventes, y materiales utilizados, al igual que productos generados.

Los investigadores de la Chinese Academy of Science, Haijun Guo y Hairong Zang estudiaron diversos catalizadores heterogéneos con etanol como disolvente a 30 bares de presión de hidrógeno durante tres horas, siendo predominantes aquellos basados en níquel, boro y cobalto [23]. De entre ellos, son especialmente interesantes el boruro de cobalto con potasio y boruro de cobalto con sodio, que obtienen altas cantidades de FOL (98.3 y 99.6% de conversión de FUR respectivamente) con una gran selectividad (98 y 87% respectivamente) a una temperatura de 100°C, pudiendo concluirse que el boruro de cobalto es más selectivo que el boruro de níquel.

Los metales nobles, como el platino y el paladio, tienen una presencia importante en la investigación. Los investigadores Weiyi Ouyang *et al.* estudiaron la selectividad y la estabilidad de los catalizadores de platino y paladio [24]. En su investigación, entre los varios catalizadores de Cu, Pd y Pt que sintetizaron sobre sílica SBA15, Al-SBA15 y MAGSNC, sintetizaron un catalizador de paladio (5% Pd/MAGSNC) que igualaba el comportamiento de un catalizador ya conocido como el Pd/C en pocas horas. Además, el catalizador sintetizado mantenía sus propiedades magnéticas, facilitando su extracción en gran medida.

En la investigación de M. G. Dohade y P. L. Dhepe, se utilizó un catalizador de platino-cobalto para conseguir la reacción de FUR a FOL entre 35 y 100°C y entre 1 y 10 bares de hidrógeno [25] usando metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, tolueno y agua como disolventes. Se consiguen conversiones y rendimiento del 100% bien sea

durante 10 horas a 35°C y a 100°C durante 4 horas. No obstante, a 35°C durante 5 horas la conversión y el rendimiento bajan al 65% y 63%, respectivamente. Aun así, los resultados son excelentes en esas condiciones, y el catalizador es reciclable.

Sin embargo, los catalizadores basados en metales nobles son muy caros. En respuesta, los investigadores del State-Local Joint Laboratory for Comprehensive Utilization of Biomass, entre los cuales se encuentra Weibo Wu y Wenfeng Zhao, desarrollaron un catalizador de fluoruro de potasio que permitía la hidrogenación selectiva del FUR a FOL a temperatura ambiente [26], mediante un donante de hidrógeno, el polimetilhidroxilano en un disolvente de dimetil furano. En treinta minutos, conseguían un rendimiento del 97%, con una gran estabilidad; la conversión y el rendimiento no sufren apenas un descenso ni habiéndose reciclado 2 veces.

Fan Wang *et al*, investigadores del Ministro de Educación chino, pudieron evitar el uso de hidrógeno, altamente explosivo, mediante un donante de hidrógeno: el isopropanol [27]. De esta manera, mediante un catalizador basado en el óxido férrico, consiguieron conversiones del orden del 90% tras 10 horas a 180°C, con un rendimiento del 91.8% a FOL. Además, debido a sus propiedades magnéticas, el catalizador pudo ser fácilmente recuperado y reutilizado sin aparente pérdida de actividad.

En el Instituto Boreskov de Catálisis, el equipo formado por Sofia A. Khromova *et al* examinó la reacción con un catalizador de Cu-Ni sobre sílice y probando i-Propanol y 1-Decanol como disolventes durante un máximo de 2 horas[28]. Dado que el catalizador de Cu-Ni no había sido probado en esta reacción, quería probarse para ver si la interacción entre los átomos de cobre y níquel era beneficiosa. Se observó que la temperatura de reducción de los catalizadores afectaba significativamente. A una temperatura de 250°C de reducción, la reacción era más lenta, pero que la selectividad aumentaba considerablemente, mientras que a 300°C ocurría más rápido, pero con mucha menos selectividad (para una temperatura entre 110°C y 170°C).

Por último, en la investigación de Xiaohai Yang y Xiaomin Xiang, se estudia la reacción de FUR a FOL y a 2-MF mediante catalizadores basados en cobre sobre soporte de óxido de zinc, usando FUR puro, es decir, sin disolvente, a 100, 120, 160 y 200°C durante

16 y 24 horas[29]. Se demostró que dichos catalizadores tienen actividad para llevar a cabo la reacción, y que, en concreto, el Cu/ZnO auricalcita, daba excelentes resultados debido a que los sitios activos estaban bien distribuidos, con una gran cantidad de cobre disponible. Los rendimientos de FOL y 2-MF eran 99% y 94.5% para los catalizadores de ZM-CZ y AC-CZ, respectivamente, siendo el FOL más abundante a bajas temperaturas que a altas.

Ref.	Disolvente	T	Catalizador(es)	Tiempo de reacción	P <sub>H2</sub>	Conclusiones
[23]	Etanol	100°C	Catalizadores basados en níquel, boro y cobalto (heterogéneos)	3h	30 bar	Boruro de cobalto más selectivo que de níquel. Altas conversiones y selectividades
[24]	Acetato de etilo	90°C y 120°C	Paladio, platino y cobre sobre sílice SBA15, Al-SBA15 y MAGSNC (heterogéneos)	70mm largo y 3mm de diám. Interno (0.3mL/min)	50 bar	El catalizador magnético 5% Pd/MAGSNC iguala a catalizadores ya conocidos con una gran conversión y selectividad
[25]	Metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, tolueno y agua	35, 50 y 100°C	Bimetálicos de platino y cobalto sobre carbono (heterogéneos)	5 y 10 horas	1 y 10 bar	En las condiciones más severas, 35°C y 5 horas, se consigue un 60% de conversión y selectividad. Cat. reciclable
[26]	Dimetil furano (DMF)	25°C	Fluoruro de potasio (KF) (heterogéneo)	30 min	0 bar	En el tiempo de reacción se logra una selectividad del 98%, y el catalizador es reciclable. Se elimina el hidrógeno y se usa el polimetilhidroxilano como donante de hidrógeno
[27]	Metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 2-butanol, tert-butanol,	120-180°C (de 20 en 20)	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @HAP	Hasta 10 horas	0 bar	Se elimina el hidrógeno, altamente explosivo, y se usa el disolvente como donante de átomos de hidrógeno. A 180°C, durante 10 horas, se consiguen conversiones y selectividades del orden del 90%
[28]	i-Propanol, 1-Decanol	110°C y 170°C	Níquel-cobre sobre sílice	Hasta 2 horas	6 bar	La temperatura de reducción es un factor a tener en cuenta, pues afecta a la velocidad de la reacción
[29]	Ninguno, flujo puro de FUR	100, 120, 160 y 200°C	Basados en Cu/ZnO	16 y 24 horas	1 bar	Gran selectividad de FUR a FOL y 2-Metil furano.

Tabla 5. Tabla resumen de fase líquida

➤ **1.4.2.3. Tabla resumen**

<b>Fase gaseosa</b>	<b>Fase líquida</b>
Los materiales cerámicos se usan predominantemente como soportes (ZnO, CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...)	El margen de mejora en la hidrogenación de FUR se refleja en la variedad de catalizadores probados y de productos a conseguir
El óxido de cerio (CeO <sub>2</sub> ) es muy beneficioso, tanto como fase activa como soporte	Los catalizadores de cobalto, paladio y platino tienen alta conversión y alta selectividad, pudiendo llegar a darse la reacción a 35°C
El óxido de zinc y el cobre forman un catalizador con una gran selectividad FOL	Aquellos catalizadores magnéticos facilitan la extracción y, por consiguiente, su reutilización.
El tamaño de las partículas de cobre en los catalizadores es muy importante, siendo por tanto necesario un control exhaustivo de la temperatura de reducción	Para conseguir evitar el uso de paladio, platino y cobalto, debido a su precio, se pueden sintetizar catalizadores de fluoruro de potasio que logran la reacción a temperatura ambiente, con alta conversión y selectividad
La estructura del soporte tiene una influencia directa sobre la actividad del catalizador	Puede evitarse el uso del explosivo hidrógeno mediante un compuesto dador de átomos de hidrógeno, pero requiere más tiempo para lograr alta conversión
Los catalizadores de fosforo de níquel son selectivos hacia el 2-MF	La temperatura de reacción en los catalizadores de dos fases activas provoca diferentes estructuras entre ambas, pudiendo variar la selectividad y la actividad.
	El soporte afecta a la distribución de la fase activa del catalizador

**Tabla 6. Tabla resumen del Estado del Arte**

## **1.5. BENEFICIOS DEL PROYECTO**

En este apartado se hablará de los beneficios principales que pueden obtenerse al llevar a cabo este proyecto. Para mayor sencillez, se presentará primero los beneficios del proyecto dirigidos a la producción de FOL y después se presentarán los beneficios que la producción mejorada de FOL acarrearía.

### **1.5.1. Beneficios sobre la producción**

Tras estudiar el apartado “Análisis del Estado del Arte – Producción actual de FOL – Fase líquida”, resulta evidente que una de las razones por las que este sistema no se lleva a cabo a gran escala es debido a las altas presiones a las que el reactor y el sistema de reacción están sometidos (100-200 bares y, en las mejores condiciones, 30 bares[1]). Además, se debe llegar a un compromiso entre conversión y selectividad en la temperatura, pues a más temperatura, pese a que se produce mayor conversión de FUR, se pierde selectividad hacia FOL.

La manera más sencilla de lograrlo es mediante un catalizador que favorezca la conversión y selectividad a bajas temperaturas y presiones. No obstante, pese a que los más eficaces son los basados en metales nobles, hay que tener en cuenta el coste de los sistemas catalíticos.

Llevando a cabo este proyecto, mediante el uso de un catalizador adecuado, se podrá simplificar y facilitar la reacción, reduciendo la necesidad de trabajar a altas presiones de hidrógeno, y por tanto simplificando tanto el diseño como los materiales de los reactores necesarios

Además, seleccionando un catalizador apropiado, se pueden conseguir altas conversiones y selectividades a temperaturas bajas, requiriendo por tanto menos consumo energético para la reacción.

Otra ventaja es que tanto el FUR como el FOL son altamente solubles en el 2-MF. Por tanto, las etapas de separación y purificación se simplifican mucho, tanto tras la

producción de FUR como tras la producción de FOL. Esto significa un beneficio de reducción de gastos energéticos

Por último, en los procesos continuos, los disolventes utilizados, tras llevar a cabo la separación del producto múltiples veces, deben ser repuestos. En este proyecto se buscará un disolvente tal que sea producto de la reacción de hidrogenación del FUR, y de esta manera, que no sea necesaria la adición de más disolvente en el proceso estacionario, y pueda ser fácilmente reciclado.

### **1.5.2. Beneficios de una producción mejorada**

Mediante una mejora del proceso de producción del FOL, puede rebajarse el precio de dicho producto, algo que fomentaría el uso de este compuesto, útil en la fabricación de aglomerantes para moldes de arena de fundición de acero, además de las resinas que se derivan de este producto, usadas como aislamiento térmico de hogares[1]. La producción de disolventes orgánicos a partir del FOL es otro de sus grandes sectores, y por tanto, otro de los posibles beneficiados en este aspecto [2].

No obstante, los beneficios de este proyecto van mucho más allá de una producción eficiente. Se debe recordar que el FUR sale de la biomasa lignocelulósica, biomasa no apta para el consumo alimenticio humano y que, por tanto, se desecha al usarlo para obtener energía [7]. Mediante la mejora de producción del FOL, se puede prever un aumento del uso de este compuesto, revalorizando lo que es actualmente un simple desecho.

A gran escala, esta mejora también acarrea un gran impacto en el actual consumo de productos fósiles y en la producción de gases de efecto invernadero, además de reducir la dependencia de los países importadores de dichos productos. Con el creciente uso de la biomasa para el proceso en estudio, la cantidad de biomasa utilizada en combustión reduciría, bajando por tanto las emisiones de los gases de efecto invernadero. Además, por supuesto, con un uso más generalizado de la biomasa, el consumo de los productos fósiles como el gas natural y el petróleo se reduciría, reduciendo la competencia anteriormente comentada y además reduciendo la emisión de gases contaminantes por la petroquímica, además de una posible bajada de precios al haber menos demanda.

## **1.6. ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS**

En este apartado, analizando los beneficios y objetivos a alcanzar establecidos, se propondrán un conjunto de posibilidades para poder acometer el proyecto de mejora del modo de producción de FOL en estado líquido.

Para ello, en vez de proponer todas las combinaciones, se propondrán solamente las diferentes posibilidades para cada factor que caracteriza la reacción.

### **1.6.1. Fase de la reacción**

En esta sección se discute la posibilidad de llevar a cabo el estudio de la reacción bien en fase líquida o en fase gas.

La fase gas es predominante en la producción actual de FOL, y tal y como se comentaba en el apartado 1.4.1.1., actualmente es más utilizado para producir grandes cantidades de FOL. La fase líquida, por otro lado, hoy en día solamente se usa para producir FOL a pequeña escala, siendo la presión el problema predominante. Por tanto, la fase líquida sería beneficiada por esta investigación debido al amplio margen de mejora existente.

### **1.6.2. Tipo de reactor**

En este apartado se decidirá cuál de las dos posibilidades de reactores se usa: reactores continuos o discontinuos.

Los reactores continuos tienen la ventaja que, al alcanzar el estado estacionario, la producción se uniformiza, no dependiendo del tiempo, sino de las dimensiones del reactor, que no se altera en el tiempo, además de que, al no depender del tiempo, la producción puede estar en continuo durante varias horas, o días. Los reactores discontinuos, no obstante, tienen un volumen de producción limitado, siendo más apropiado para pequeñas muestras.

### 1.6.3. Temperatura

La temperatura es, en este caso, un factor a determinar, pues de ella depende la conversión, rendimiento y selectividad de la reacción, como se ha estudiado en el Estado del Arte. Sin embargo, se debe escoger la óptima dentro de un rango de valores que favorezca una producción estable con un catalizador concreto.

### 1.6.4. Catalizador

El catalizador es parte fundamental de la reacción, pues cada catalizador facilita ciertas reacciones, haciendo que puedan llevarse a cabo con altos rendimientos y selectividades en condiciones menos severas de temperatura. Se usarán catalizadores heterogéneos, pues pueden ser extraídos y reutilizados.

Para la fase activa del catalizador, se distinguen dos posibilidades:

- Metales preciosos: Demuestran tener una gran actividad y estabilidad a muy bajas temperaturas con muy bajas presiones de hidrógeno. Además, si conservan las propiedades magnéticas, pueden ser extraídos con gran sencillez, pues pueden ser extraídos con un simple imán. No obstante, los precios son muy elevados.
- Metales no preciosos: Metales como el cobre han demostrado su utilidad como fase activa del catalizador, permitiendo la reacción para un uso continuo industrial. Son baratos, y recuperables, pese a no ser magnéticos.

### 1.6.5. Disolvente

El disolvente servirá como medio de reacción, es decir, proporcionará un entorno apropiado para que la reacción tenga lugar. Como se ha comentado en apartados anteriores, debe ser inerte para que no reaccione con los demás compuestos, tanto reactivos como productos. Además, debería ser estable, es decir, que pueda ser reutilizado, para hacer el proceso de producción más barato. También es altamente aconsejable que sea creado en la reacción, pues de esa manera no hará falta introducirlo en el estado estacionario; es más, es posible que pueda ser extraído y comercializado. Por último, debe

ser capaz de minimizar las operaciones de separación y purificación, y de esta manera suponer un ahorro energético.

Por ello, se presentan tres alternativas:

- Agua: Se considera esta alternativa debido a que en el proceso actual de producción de FUR el agua se usaba para la hidrólisis de la biomasa, como se ha comentado en la sección 1.2. Por tanto podría usarse el agua como disolvente y de esa manera evitar el proceso de separación FUR/agua.
- 2-MF: Este compuesto es el producto de la hidrogenación del FOL, un compuesto que sirve como combustible, y que está en actual investigación para usarlo como aditivo para la gasolina [4], [6], [8], [9], [30].
- Metiltetrahidrofurano (MTHF): Producto de la hidrogenación del 2-MF, sirve como disolvente pese a tener un menor octanaje que el anterior. Es un combustible “verde”, y está en actual estudio como disolvente para la síntesis de 2-MF[4], [6], [8], [9], [30].

## **1.7. ANÁLISIS DE RIESGOS**

En este apartado, tras considerar las alternativas planteadas, se mencionarán y analizarán los diferentes factores que, de suceder, pueden provocar un retraso en el plazo de entrega del proyecto. Se debe mencionar, no obstante, que “Riesgos” no hace referencia a aquellos factores que pongan en riesgo la salud del estudiante, solamente serán considerados aquellos factores que atrasen el proyecto. Se presenta también una matriz de probabilidad-impacto de dichos riesgos mencionados, y el plan de contingencia de aquellos más perjudiciales.

### **1.7.1. Descripción de riesgos**

- A: Corte temporal del suministro eléctrico: Todos los instrumentos y maquinaria necesaria funcionan con electricidad, desde los hornos hasta la agitación. Es evidente que un fallo en el suministro eléctrico podría suponer un grave obstáculo para la elaboración de los experimentos, pudiendo atrasarlos o incluso inutilizar un experimento que esté en proceso.
- B: Contaminación de los compuestos: La reacción en estudio depende mucho de la interacción entre las moléculas, como puede verse en el uso de un catalizador. La presencia de compuestos contaminantes puede ser fatal, pudiendo provocar la total desactivación del catalizador o la pérdida de selectividad.
- C: Retraso de pedidos: Un gran número de reacciones significa un gran uso de los compuestos necesarios. Si se diera el caso de que la llegada de los compuestos, sea por la razón que sea (no pedirlos, que haya un retraso...) no llegan cuando tienen que hacerlo, podría retrasar los experimentos, y lo que es peor, no se podría continuar con los experimentos hasta que no lleguen, viéndose claramente la dependencia en factores externos que eso genera.

- D: Instrumentos y maquinaria en uso: En el laboratorio el equipo está a disposición de todos los que tengan un proyecto o Trabajo, bien de Fin de Grado, bien de Fin de Máster, o incluso para doctorandos e investigadores post-doctorales. Resulta evidente que existe una gran posibilidad de que no pueda llevarse a cabo un proceso debido a recursos ya siendo utilizados.
- E: Fallo de instrumental: Este riesgo engloba no solamente fallos que hagan totalmente inservible el recurso, sino también fallos de componentes de los recursos que puedan retrasar el proyecto. Todos los instrumentos y útiles tienen una vida, e incluso teniéndola en cuenta, los útiles pueden fallar, bien sea por defectos inherentes, bien sea por uso negligente. Dependiendo de qué sea lo que falle, el retraso puede ser de minutos, de horas, o de días.

### 1.7.2. Matriz probabilidad-impacto

En este apartado, para poder ponderar los riesgos y decidir qué riesgos vigilar con mayor cautela, se presentan de forma gráfica, ordenados por el impacto que entrañan y la probabilidad de que ocurran. Para ello se presenta la **Tabla 8** (ver página siguiente).

**IMPACTO**

		Bajo (0.1)	Medio (0.5)	Alto (0.9)
<b><u>PROBABILIDAD</u></b>	Baja (0.1)	Bajo (0.01)	Bajo (0.05)	<b>A.</b> Moderado (0.09)
	Media (0.5)	<b>D.</b> Bajo (0.05)	Moderado (0.25)	<b>B.</b> Alto (0.45)
	Alta (0.9)	Moderado (0.09)	<b>C.</b> Alto (0.45)	<b>E.</b> Fatal (0.81)

Tabla 7. Matriz Probabilidad - Impacto

**1.7.3. Plan de contingencia**

Se describe en este subapartado las medidas tomadas con el fin de evitar o, en caso de ser imposible evitarlo, minimizar el impacto. Se presentan de mayor a menor riesgo

- **E:** Este riesgo es muy difícil de prevenir, pues su naturaleza es totalmente aleatoria. No obstante, se recurre siempre al mantenimiento de reactores e instrumentos, tratando siempre de evitar rozaduras e impactos. En caso de fallo, se usará, de ser posible, un equipo que permita la misma acción, siempre que no provoque una diferencia en el método. De no ser posible, se pospondrá la acción, siempre guardando el resto de útiles de manera adecuada para mantenerlo en las mejores condiciones hasta poder llevar a cabo dicha acción.

- **B:** Para evitar problemas, todas las botellas se examinarán en el espectrómetro de masas nada más llegar, con el fin de identificar los posibles contaminantes. De hallar un contaminante, se procederá a destilar parte del líquido, y se harán ensayos con el líquido destilado y sin destilar, además de probar con el líquido de la botella previa.
- **C:** Para poder minimizar el impacto de un retraso en los pedidos, se ordenará el pedido cuando se llegue a cierta cantidad de compuesto restante, cantidad que debe estar aprobada por el director de Trabajo de Fin de Grado y por el encargado de pedidos.
- **A:** En caso de conocerse que va a haber un corte de suministro eléctrico, debido a un aviso previo, se evitará el uso de instrumentos en torno a ese rango de horas. En caso de ser un corte imprevisto, no se podrá hacer nada por prevenirlo, y simplemente se podrá almacenar los útiles y compuestos que hayan sido afectados en un lugar apropiado.
- **D:** Se hará uso de las listas de reserva a disposición de todos los usuarios de dichos instrumentos, a fin de evitar dicho problema.

## **1.8. SELECCIÓN DE PROPUESTA. DISEÑO**

Una vez analizado el Estado del Arte, los riesgos, los objetivos y las alternativas, en este apartado se pretende esclarecer la solución adoptada para la investigación. Se procederá pues a explicar qué decisiones en las alternativas se adoptan, por qué, y se explicará qué proceso se seguirá con el fin de caracterizar la reacción.

### **1.8.1. Selección de propuesta**

#### **➤ 1.8.1.1. Catalizador**

Se selecciona un catalizador que actualmente se sepa que funciona, que sea barato, y que sea respetuoso con el medio ambiente. Además, debe ser selectivo y estable. Por tanto, se selecciona su fase activa, que es el cobre (Cu), cuyo porcentaje en masa debe ser determinado mediante los experimentos.

Para el soporte, se selecciona un material cerámico, debido a sus demostradas propiedades mostradas en el apartado Estado del Arte-Estado de la Investigación. La alúmina demuestra ser barata y eficaz para este fin. Para una mayor área superficial, y por tanto, mayor distribución de los núcleos activos de cobre, se usará  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos catalizadores se sintetizarán en el laboratorio.

Además, para comprobar la utilidad de catalizadores ya existentes, se probará la reacción en las condiciones seleccionadas con los catalizadores comerciales W220 y R120, catalizadores cuya fase activa es cobre y su soporte es alúmina y óxido de zinc.

#### **➤ 1.8.1.2. Temperatura**

Actualmente, el proceso se lleva a cabo entre 120 y 180°C, y por tanto, se estudiará la reacción en ese intervalo de temperaturas. Para poder tener una visión más completa, además de ese rango, se probarán temperaturas de 100 y 80°C.

### ➤ 1.8.1.3. *Disolvente*

El disolvente debe ser tal que permita la reacción y que sea inerte y estable. Además, como se ha comentado anteriormente, se debería usar uno que, debido a que parte de él se extrae al extraer el producto, se forme a lo largo de la reacción.

Como el FUR se obtiene de la biomasa lignocelulósica mediante hidrólisis, se planteó en las propuestas de disolventes el uso de agua. No obstante, el FOL es un compuesto altamente sensible a la resinificación, la cual se da en medios ácidos a altas temperaturas. El agua es una sustancia autoionizante, formándose a temperaturas cercanas a las de operación protones, que actúan como medio ácido. [31]

Una vez descartada el agua, se ha de seleccionar además un disolvente que reduzca los procesos de separación y purificación del FOL y FUR, pues este último ha de ser separado de la fase acuosa. De las dos opciones, se escoge el 2-MF, pues es el compuesto generado por hidrogenación inmediatamente después del FOL, y además de ser insoluble en agua, tanto el FUR como el FOL se disuelven en 2-MF. De esta forma, y para poder obtener un proceso integrado más eficiente, se descarta el MTHF.

### ➤ 1.8.1.4. *Tipo de reactor*

En el caso de este proyecto de investigación, se pretende hacer el estudio de una reacción, y no la producción a escala industrial de FOL. Por tanto, se escogen reactores discontinuos pues son más versátiles en cuanto a la producción. Mientras que los reactores continuos dan más uniformidad de producción, los cambios introducidos son paulatinos, y por tanto es más difícil hacer un análisis de los parámetros de reacción. Los reactores discontinuos, en cambio, producen por lotes, y por tanto, es más sencillo analizar el impacto de cada cambio realizado, dando más versatilidad al análisis.

Por otro lado, sobre el tamaño de dichos reactores, como no se busca la producción sino el análisis de muestras y cómo afectan el catalizador, temperatura y disolvente seleccionado, se escogen reactores de pequeño tamaño. El mantenimiento y el coste de

operación de estos reactores son claramente más asequibles que en el caso de un reactor de gran tamaño.

En consecuencia, se usan reactores de dimensiones especificadas en (X apartado)

### **1.8.2. Diseño de análisis**

Con el fin de caracterizar la reacción de forma ordenada y clara, se sigue un procedimiento metódico en el cual las variables a estudiar serán modificadas una a una, para así poder estudiar el efecto de cada una de ellas por separado. De esta forma, se hallarán las condiciones óptimas de cada una de las variables.

Para un análisis completo, como se especificó en el apartado 1.8.1.1., se pretende estudiar la aplicabilidad de este proceso a escala industrial, y por tanto se compararán catalizadores sintetizados en el laboratorio, y catalizadores comerciales disponibles en el mercado.

Se empezará estudiando la temperatura óptima de reacción que permita una posterior comparación entre catalizadores. El siguiente paso será estudiar la cantidad de cobre idónea en el catalizador sintetizado en el laboratorio para conseguir altas conversiones y rendimientos. Después, se reducirá la proporción catalizador/reactivo, probando la actividad del catalizador en condiciones de gran severidad. Por último, se precisa comparar los catalizadores sintetizados en el laboratorio con catalizadores de aplicación comercial. Por tanto, en la última fase del análisis, se probarán catalizadores en las condiciones de temperatura óptima, con diferentes ratios catalizador/reactivo.

#### **➤ 1.8.2.1. Selección de temperatura**

Se partirá de un catalizador de contenido medio de cobre sobre un soporte de Gamma - Alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cuya nomenclatura será 35Cu, donde 35 es el porcentaje nominal de cobre en el catalizador, y el disolvente 2-MF. Se probará la reacción a diferentes temperaturas, partiendo de 180°C hasta llegar a 100°C, de 20 en 20 grados con una relación en peso catalizador/reactivo de 0.5. Teniendo una cantidad abundante de catalizador, se apreciará fácilmente qué temperatura es la idónea. En caso de ser necesario, se analizará la reacción a 100 y 80°C.

Reactivo	Disolvente	Catalizador	Temperatura (°)	Ratio Cat./React.
FUR	2-MF	35Cu	180	0,5
FUR	2-MF	35Cu	160	0,5
FUR	2-MF	35Cu	140	0,5
FUR	2-MF	35Cu	120	0,5

Tabla 8. Tabla de experimentos de temperaturas

➤ **1.8.2.2. Selección de porcentaje de cobre**

Después, se procederá al cambio en el contenido de cobre en el catalizador, usando los porcentajes de cobre de 50%, 35%, 23%, 10% y 5% y una relación catalizador/reactivo de 0.25. Se deberá apreciar que la conversión en el catalizador probado en la relación 0.5 da una conversión más baja en este experimento. De esta forma, mediante la reducción de proporción de catalizador y una temperatura no óptima, se facilita la comparación entre catalizadores.

Reactivo	Disolvente	Catalizador	Ratio Cat./React.
FUR	2-MF	50Cu	0,25
FUR	2-MF	35Cu	0,25
FUR	2-MF	23Cu	0,25
FUR	2-MF	10Cu	0,25
FUR	2-MF	5Cu	0,25

Tabla 9. Tabla de experimentos de porcentaje de cobre

➤ **1.8.2.3. Selección de proporción de catalizador**

De todos estos catalizadores, se adoptará el catalizador con mayor conversión y rendimiento, y se reducirá la cantidad de catalizador a una relación catalizador/reactivo de 0.125. En estas condiciones, más severas que las anteriores, se experimentará una bajada en la conversión y rendimiento del catalizador, poniendo a prueba de esta forma su actividad.

Reactivo	Disolvente	Ratio Cat./React.
FUR	2-MF	0,125

Tabla 10. Tabla de experimentos de ratio catalizador/reactivo

➤ **1.8.2.4. Selección de tipo de catalizador**

Como bien se ha comentado antes, se probarán los catalizadores comerciales W220 y R120, cuya fase activa es cobre y su soporte es alúmina y óxido de zinc. Se probarán con la relación de 0.25 a la temperatura seleccionada, y de entre los dos, aquél con mejores resultados atendiendo a criterios de conversión y rendimiento, se probará con la relación 0.125. Por último, se compararán el catalizador comercial y el seleccionado en el apartado 1.8.2.2., y se seleccionará el mejor entre ambos.

Reactivo	Disolvente	Catalizador	Ratio Cat./React.
FUR	2-MF	W220	0,25
FUR	2-MF	R120	0,25
FUR	2-MF	Óptimo	0,125

Tabla 11. Tabla de experimentos de catalizadores comerciales

## **2. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL TRABAJO**

### **2.1. DESCRIPCIÓN DE TAREAS, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS**

En este apartado se describirán los diferentes pasos seguidos dentro del proceso descrito en el apartado “Diseño de análisis”. Para ello, se describirán las diferentes tareas y equipos, del mismo modo que se describirán también las condiciones impuestas, tanto en la síntesis de catalizadores, como en los reactores. Este apartado será vital para el estudio de los resultados y para la planificación del proyecto.

#### **2.1.1. Preparación de catalizadores**

En este apartado se tratará la preparación de catalizadores, tanto de los sintetizados *in-situ* como los comerciales que se probarán en la reacción. Se explicará primero los sintetizados en el laboratorio, pues requieren pasos no necesarios en los comerciales.

Los pasos seguidos para la preparación de estos catalizadores serán: “impregnación de los metales presentes en la sal precursora en el soporte”, “Calcinación y tamizado” y “Reducción y conservación”.

##### **➤ 2.1.1.1. Catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Para la preparación de catalizadores de  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los pasos son los mismos independientemente de su contenido de cobre. Por tanto, se procederá a explicar para un catalizador genérico, y se concretarán más adelante las cantidades necesarias.

##### **❖ 2.1.1.1.1. Impregnación de los metales**

En este apartado, se expondrá el proceso de impregnación de los metales en el soporte, evaporación del disolvente, y el secado final del catalizador.

Se parte de cálculos previos, dependientes de qué cantidades de catalizador se pretende usar para saber qué cantidades de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de cobre se necesitan. Una vez calculados, se pasará a la mezcla y preparación de los componentes.

La alúmina necesaria (Alpha Aesar, pellets, 1 kg) viene en forma de perdigones o *pellets*, no en forma de polvo directamente. Por tanto, se machacarán dichos pellets, y se harán pasar por un tamiz de  $425\mu\text{m}$ , para así asegurar una gran difusión de las sales precursoras a los poros del soporte. Ejemplos ilustrativos pueden verse en las **Figuras 10, 11 y 12**.

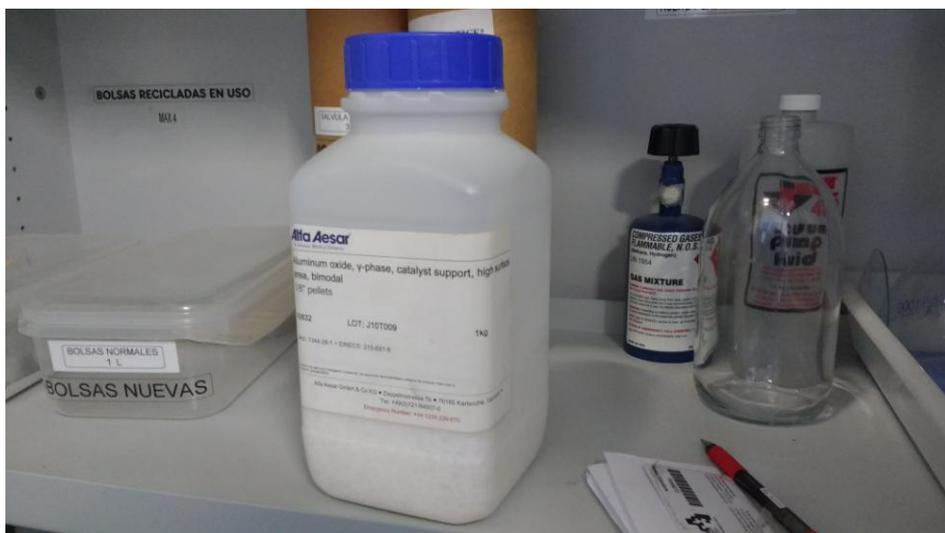


Figura 10. Contenedor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Figura 11. Mortero



Figura 12. Tamiz

Tras esto, se mezclará la alúmina con la sal precursora mediante impregnación húmeda. La sal precursora es cobre dinitrato hemipentahidrato ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza del 98% (Alpha Aesar, 250g, 98%). La cantidad de agua desionizada a añadir es  $10\text{g H}_2\text{O/g}$  soporte. Se mezclarán en un balón de vidrio de fondo redondo (ver **Figuras 13, 14**)

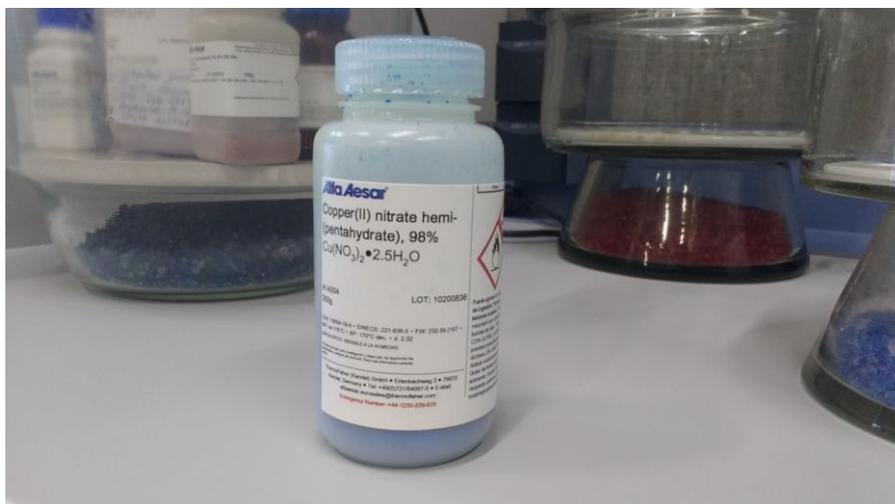


Figura 13. Sal precursora  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$



Figura 14. Balón de vidrio de fondo redondo

Dicho vaso se colocará en una Rotavapor (ver **Figura 15**) y se dejará en agitación a 150 rpm durante dos horas para asegurar una mezcla uniforme. Además, se calentará el agua de la bañera a  $65^\circ\text{C}$  y se conectará el refrigerador. Pasadas las dos horas, se sumerge el balón en el agua, y se conecta la bomba de vacío.

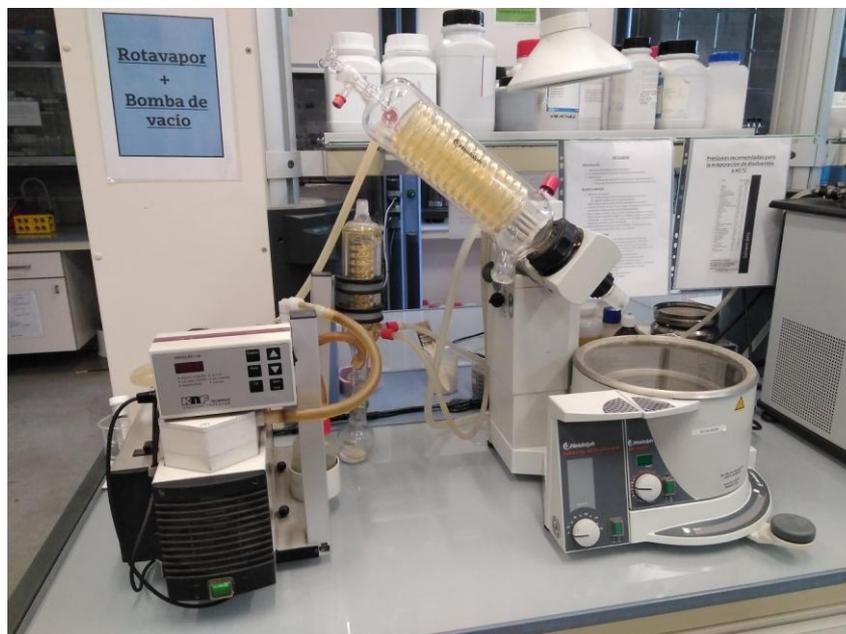


Figura 15. Rotavapor

Se comenzará desde 500mbar y se bajará a paulatinamente, siempre evitando la ebullición súbita del agua. Una vez llegado a 70mbar, se deja aproximadamente 10 minutos, para que el agua termine de abandonar el balón.

Pasados dichos 10 minutos, se cubre la boca del balón con papel de aluminio y se le realizan pequeños agujeros. Se mete el balón a una estufa a 120°C, y se deja hasta que el agua restante se haya evaporado, haciendo que el cobre sustituya los huecos dejados por el agua.

#### ❖ 2.1.1.1.2. *Calcinación y tamizado*

Tras haberse evaporado el agua de la mezcla, se procederá a la extracción de dicha mezcla del balón para su calcinación. La sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  es altamente higroscópica debido a los nitratos, es decir, absorbe la humedad del aire y, pasado un tiempo, la mezcla puede aglutinarse simplemente expuesto al aire.

Tras la extracción de la mezcla del balón, se machaca con el mortero, para que, pese a no ser necesario un tamaño de partícula en concreto, de esta manera

no se quede parte sin calcinar debido a sólidos demasiado grandes, pedazos extraídos de mezcla, similares a escamas. Por ello, se machacan en un mortero y se colocan en crisoles (ver **Figura 16**) que se introducirán dentro del horno horizontal de la **Figura 17**. Este horno, tiene un tubo de cuarzo que ha de manejarse con guantes, sin dejar que la piel humana entre en contacto con él.



**Figura 16. Crisoles para el horno horizontal**



**Figura 17. Horno horizontal**

La calcinación se lleva a cabo durante dos horas a un temperatura isoterma de 450°C, a los cuales se llega mediante una rampa a 2°C/min con 50mL/min de

oxígeno circulando. Durante la calcinación los nitratos presentes en la sal precursora son extraídos, oxidando el metal de la fase activa. Además, se los metales de la fase activa quedan totalmente fijados al soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se asegura que la corriente de oxígeno sea la suficiente para que se calcine totalmente, pero que no haya demasiada y que el catalizador sea arrastrado.

Tras calcinar el catalizador y enfriarse el horno, se procederá al tamizado del catalizador. El catalizador se tamizará a  $425\mu\text{m}$ , machacando con un mortero de ser necesario, y de esta manera se asegurará que la resistencia a la transferencia de masa (adsorción, difusión, y sus procesos opuestos) sea mínima, logrando de esta forma que el proceso que limita la velocidad de conversión del reactivo sea la reacción en los centros activos.

#### ❖ **2.1.1.1.3. Reducción y conservación**

Con el catalizador tamizado y calcinado, se procede a la última fase de preparación de catalizadores. En esta fase, se reducen los catalizadores, pues en las reacciones de hidrogenación son las fases metálicas las activas.

Para ello, se introduce el catalizador en un tubo de cuarzo, que se sitúa en el horno vertical. Cabe destacar que, debido a que el catalizador en este caso ocupa toda la sección del tubo, y por tanto, poner demasiado catalizador conllevaría una gran pérdida de carga y, por tanto, un fallo en la reducción del catalizador.

De esta forma, se procede con la reducción. Ésta se da a  $350^\circ\text{C}$  durante una hora, para asegurar un tamaño de partícula de cobre óptima. Esta temperatura se escoge mediante dos criterios. Por un lado, es la temperatura en la que la reducción es óptima, en la cual la cantidad de hidrógeno consumido es máxima. Por otro lado, a altas temperaturas se da el sinterizado de los metales, como se comentó en uno de los artículos en el apartado 1.4.2.1., haciendo que la partícula crezca y el área útil en contacto con los reactivos se reduzca. A  $350^\circ\text{C}$  durante una hora, el tamaño de partícula es idóneo. Para alcanzar dicha temperatura, se usa

una rampa de 10°C/min, con un flujo de hidrógeno de 50mL/min. Puede verse el horno en la **Figura 18**.



**Figura 18. Horno vertical**

Una vez extraído del horno, el catalizador reducido será identificado, especificando el tamizado, temperaturas de reducción y calcinación y sal precursora utilizada, además de fecha y composición. Se conservará en n-Hexano, compuesto que evitará que el catalizador entre en contacto con el aire, evitando que se re-oxide. Además, es altamente volátil e inerte con el cobre o alúmina. Puede verse un ejemplo de la nomenclatura y el n-Hexano en las **Figuras 19 y 20**.

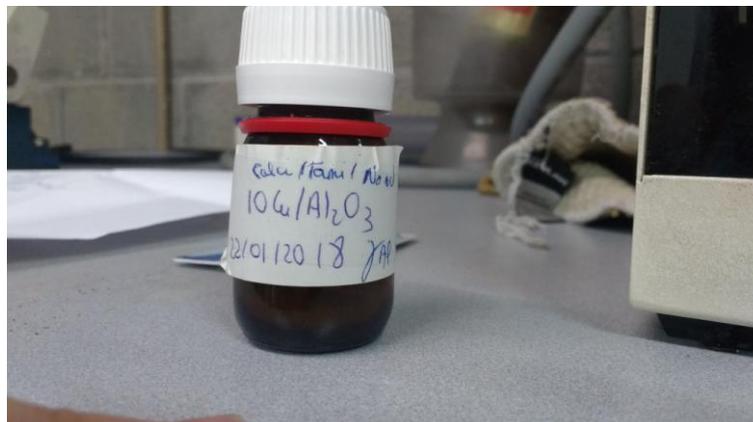


Figura 19. Ejemplo de nomenclatura

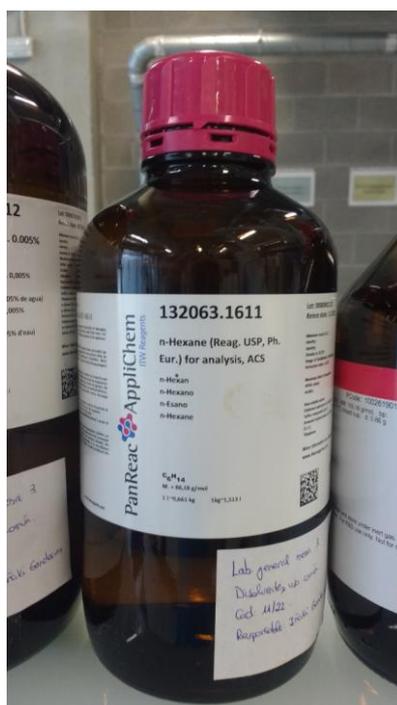


Figura 20. n-Hexano

➤ **2.1.1.2. Catalizadores comerciales W220 y R120**

En el caso de los catalizadores comerciales, únicamente será necesario realizarles etapas de tamizado y reducción y conservación.

Por tanto, se pasa directamente al tamizado, que se tamizarán a 425 $\mu$ m. Para la operación de reducción, se procede igual que en el apartado “Catalizadores de Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Reducción y conservación”; reducción a 350°C durante una hora con una rampa de 10°C/min y 50mL/min de hidrógeno.

La conservación, al igual que antes, se realiza en n-Hexano.

### 2.1.2. Análisis de muestras

En este apartado se explicará el procedimiento seguido para poder llevar a cabo el análisis de muestras. El análisis de muestras se divide en tres secciones: (i) Método analítico, en el que se explicará el método de análisis utilizado, (ii) Preparación de patrones, donde se explicará qué criterios se han tenido en cuenta a la hora de realizarlos, y (iii) Calibración del instrumento, donde se comprobará en qué tolerancias de precisión se trabaja en el análisis

#### ➤ 2.1.2.1. Método analítico

En este apartado se explica cómo se han analizado las muestras de los experimentos. Para el análisis, se ha utilizado un cromatógrafo de gases con Detector de Ionización por Llama (GC-FID), y a continuación se detallará su funcionamiento y las características del instrumento.

##### ❖ 2.1.2.1.1. Cromatógrafo de gases (GC)

El GC es un instrumento que es capaz de separar compuestos en función de su volatilidad y las interacciones de los compuestos de la muestra con el GC. En cromatografía de gases, los compuestos son evaporados en el inyector, y pasan a la columna, que es el nexo entre el inyector y el detector. En la columna, los elementos se adhieren a las paredes en función de su volatilidad, produciéndose así la separación según la composición. Los compuestos más volátiles establecen uniones más débiles, y por tanto son los primeros en despegarse de las paredes y pasar por el detector. De esta forma, un compuesto tiene un tiempo de aparición en el detector asociado, tiempo entre la inyección de muestra y la aparición en el detector. A este tiempo se le denomina “tiempo de

retención”, y una vez conocido el tiempo de retención de un compuesto, es posible determinar la composición de la muestra de forma preliminar.

No obstante, para que la muestra se traslade por la columna, es necesaria la inyección a flujo constante de un gas inerte llamado “gas portador” que no reaccione ni con la muestra, ni con la columna, ni en la llama. En el caso del GC utilizado, dicho gas es helio.

Por tanto, el tiempo de retención está asociado a la vez de la columna (tanto dimensiones como material) y a la velocidad de flujo del gas portador. Además, para asegurar la total separación de los compuestos, se establece una rampa de temperaturas. Al cambiar la temperatura, la volatilidad cambiará, y por tanto, el tiempo de retención también dependerá de dicha rampa de temperaturas.

Se detalla ahora la información relativa al GC y sus componentes.

- Modelo de GC: GC6890N (ver **Apartado 6.2.**)
- Columna: Modelo Agilent 125-1065; Dimensiones: 60m x 530 $\mu$ m x 5 $\mu$ m (nominal)
- Gas portador: Gas: Helio; Presión: 0,63 bar; Flujo: 7 mL/min; Velocidad media: 43 cm/s
- Horno: Rampa de temperaturas: Ver **Figura 21** y **Tabla 12**

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
40	0
40	5
60	9
100	29
230	42
250	43

Tabla 12. Rampa de temperaturas - Tabla

Rampa de temperaturas

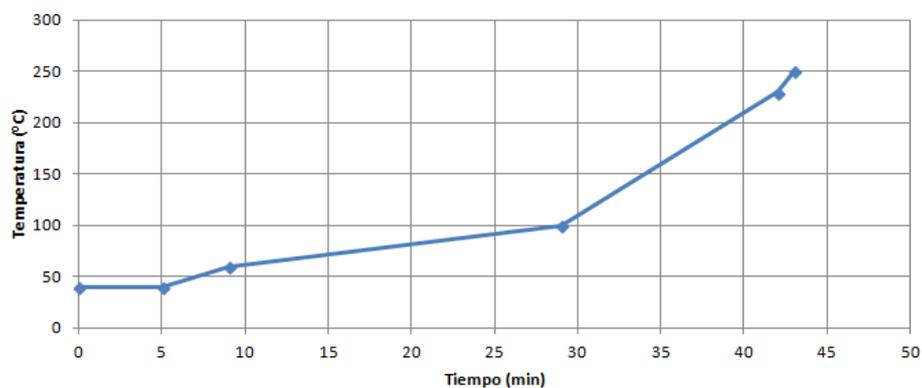


Figura 21. Rampa de temperaturas - Gráfica

#### ❖ 2.1.2.1.2. Flame Ionization Detector (FID)

El FID se basa en la medida de la concentración de un compuesto a partir de los iones que se forman en su combustión. Para ello se realiza la combustión de hidrógeno, para asegurar la existencia de la llama y la temperatura de la misma. La combustión de hidrógeno causa unos pocos iones, pero la combustión de compuestos orgánicos genera una gran cantidad de ellos, pudiendo considerar despreciables los iones formados por el hidrógeno.

La forma de medir la cantidad de compuesto se realiza a partir de estos iones. La existencia de los iones causa un descenso en la resistividad en la llama, y por tanto, en caso de poner dicha llama entre dos cables con una diferencia de potencial, se establece conexión y se permite el paso de corriente eléctrica. Al medir la diferencia de potencial entre ambos terminales, se puede hacer una posterior amplificación de la señal y, por tanto, una lectura exacta de la cantidad de compuesto existente. Esta señal medida es un área medida por el FID, que está directamente relacionada con la cantidad de iones en la llama, y por tanto, con la cantidad del compuesto que está pasando por la llama.

Se detalla ahora la información relativa al detector:

#### ➤ **2.1.2.2. Preparación de patrones**

Como ya se ha mencionado en el apartado 2.1.2.1., el CG-FID es capaz de separar los compuestos y obtener una señal en forma de área de los diferentes compuestos en la muestra. No obstante, qué tiempo de retención está relacionado con qué compuesto es desconocido, del mismo modo que la relación entre área y masa. Para ello se preparan patrones.

Los patrones son muestras preparadas con el fin de determinar los tiempos de retención y la relación entre masa y área. Para poder explicarlos, se establecerán dos tipos de patrones: patrones para hallar los tiempos de retención y patrones para hallar la relación entre área y masa.

##### ❖ **2.1.2.2.1. Patrones para hallar tiempos de retención**

Estos patrones son patrones sencillos, donde solamente hay dos compuestos por muestra. Como únicamente se desea hallar los tiempos de retención no es necesario conocer la cantidad exacta de compuesto en cada muestra, solamente los compuestos existentes. Los compuestos que habrá por muestra son disolvente y compuesto a estudiar.

#### ❖ 2.1.2.2.2. *Patrones para hallar la relación masa-área*

El objetivo último de estos patrones es hallar la relación entre área de cada compuesto y su masa en el reactor, tanto de los deseados (FOL), como de los indeseados (THFA, pentanos...). No obstante, resulta evidente que cada compuesto genera una cantidad distinta de iones, y por tanto, para una misma masa, cada área será diferente, además de que si la inyección cambia de volumen, el área medida será diferente. Por tanto, se ve la necesidad de un compuesto cuya masa sea conocida que sirva como referencia para el cálculo del resto de masas. A este compuesto se le denomina “estándar”.

El estándar debe ser un compuesto inerte, que ni sea generado en la reacción ni reaccione con los reactivos, productos y/o el disolvente. Además, debe ser un compuesto totalmente miscible en el medio de reacción y, a fin de mayor precisión, debe tener un tiempo de retención similar al compuesto. Con esto en mente, se escoge un compuesto que cumpla estas características. En el caso de este proyecto, se escogió el isooctano.

Resulta evidente que habrá que hacer la conversión de señal de estándar a compuesto. Como se ha mencionado, cada compuesto tiene una relación entre masa y área, y por tanto, cada compuesto requerirá una conversión de estándar a masa propia. No obstante, existe una relación directamente proporcional entre masa y área, y por tanto, para hacer la conversión, se define un factor de conversión llamado “factor de respuesta”. Este factor de respuesta se define como:

$$K = (m_{\text{compuesto}} * A_{\text{estándar}}) / (m_{\text{estándar}} * A_{\text{compuesto}}) \quad (1)$$

$m_{\text{compuesto}}$ : masa del compuesto analizado

$m_{\text{estándar}}$ : masa del estándar en uso

$A_{\text{compuesto}}$ : Área del compuesto analizado

$A_{\text{estándar}}$ : Área del estándar en uso

K: Factor de respuesta, relación entre masas y áreas

Por tanto, con estos patrones se hallará el factor de respuesta de cada compuesto, logrando de esta manera el objetivo último de hallar la relación entre masa y área de cada compuesto.

Se preparan, de esta forma, los patrones en matraces aforados de 25mL, introduciendo la composición de reactivos y productos, tanto deseados (FOL) como indeseados (THFA, pentanos...). El resto del volumen se rellena con disolvente, 2-MF. Se recomienda que la composición de cada patrón sea diferente, a fin de obtener las posibles cantidades producibles.

A la hora de analizar las muestras, ha de tenerse en cuenta el modo de inyección. El tapón hermético para el vial de GC-FID está compuesto por PTFE/Silicona/PTFE (ver **Figura 22**) en la parte superior, con el motivo de poder introducir una jeringuilla e introducir parte de la muestra en el GC-FID. No obstante, al hacerlo, puede romperse el sello hermético. En caso de analizar varias veces una sola muestra, para evitar la evaporación, se deben realizar los análisis lo más seguido posible.

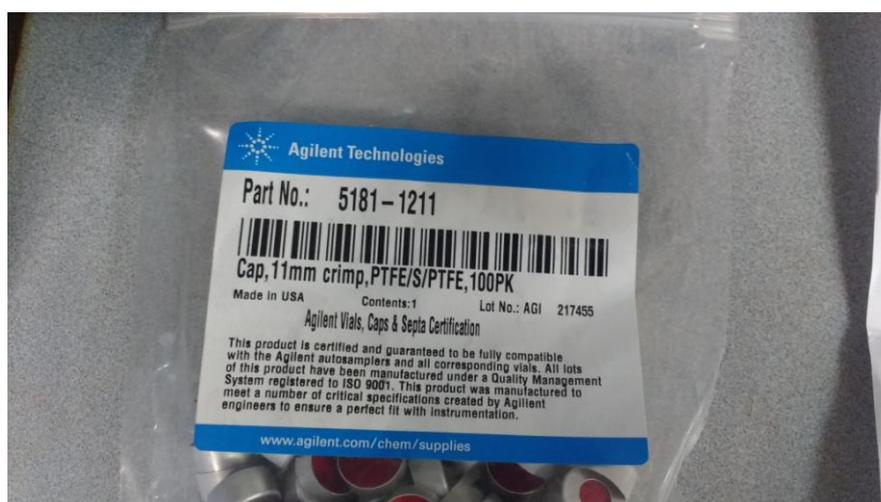


Figura 22. Tapones de vial de GC-FID

#### ❖ 2.1.2.2.3. Calibración

La calibración permitirá conocer la precisión con la que se trabaja al calcular las masas de los diferentes compuestos. Resulta evidente que el factor de respuesta, pese a que teóricamente es una constante, variará en su valor, y por tanto se usará un valor medio. Por tanto, se deberá estudiar qué error se está cometiendo y cuál es la dispersión en los resultados de los factores de respuesta.

Este estudio puede hacerse nada más realizar el cálculo de cada factor de respuesta. Se parte de la fórmula (1) y se despeja la masa del compuesto:

$$m_{\text{compuesto}} = K \cdot m_{\text{estándar}} \cdot (A_{\text{compuesto}} / A_{\text{estándar}}) \quad (2)$$

De esta forma, se calcula después el error porcentual entre la masa del compuesto calculada y la introducida:

$$e(\%) = (m_{\text{Teórica}} - m_{\text{compuesto}}) \cdot 100 / m_{\text{Teórica}} \quad (3)$$

### 2.1.3. Uso de reactores discontinuos.

En este apartado, se comentará la preparación de las reacciones, toma de muestras, limpieza de reactores y mantenimiento de los mismos. Los reactores (ver **Figura XX**) son de acero inoxidable, equipados con un manómetro, que permitirá el seguimiento de la presión a lo largo de la reacción. Están equipados con una junta de sellado, pieza fundamental para el sellado.

#### ➤ 2.1.3.1. Preparación de reacciones

En este apartado, se comentarán las cantidades de reactivos, catalizador y disolvente necesarios para llevar a cabo la reacción. Además, se hará énfasis en los aspectos más relevantes de los procesos, aquellos que podrían causar errores en los resultados.

Los reactores se componen de dos mitades, inferior y superior. La parte inferior está preparada para contener insertos de vidrio, que contendrán los reactivos, agitador magnético (también conocido como *mosca*) y disolvente. La parte superior tiene un manómetro, que permite que la presión sea controlada a lo largo del proceso. Ambas partes pueden verse en las **Figuras 23 y 24**.



Figura 23. Reactor, parte *inferior*



Figura 24. Reactor, parte *superior*

El primer paso para preparar los reactores es extraer el/los catalizador(es) de n-Hexano. Debido a la alta volatilidad de n-Hexano, se puede sacar el catalizador del frasco y dejarlo secar al aire sobre un trozo de papel de aluminio.

Una vez que los catalizadores deseados hayan sido secados, se procederá a pesarlos e introducirlos en los reactores. La cantidad de catalizador necesaria estará determinada por la relación catalizador/reactivo especificada anteriormente

Después, se procederá a cargar los reactores con el disolvente, bien sea 2-MF o MTHF, y el reactivo, FUR añadiendo 9,5g y 0,5g respectivamente. Tras esto, se purgará con hidrógeno dos veces, para, de esta forma, asegurar que no queda aire residual dentro. Finalmente se introducirá una presión inicial de hidrógeno de 10 bares.

Por último, se colocará sobre la base de temperatura y agitación, usando la temperatura deseada y una agitación de 500rpm, la cual garantiza la ausencia de limitaciones por transferencia de los reactivos y productos.

#### ➤ **2.1.3.2. Toma de muestras**

Tras las 4 horas de reacción se deja que los reactores se enfríen con ventilación forzada durante 1 hora en una campana extractora de gases. Después, se procede a la toma de muestras, y preparación para el análisis mediante cromatografía de gases, explicado más adelante.

Una vez abierto el reactor, al ser el producto, FOL, líquido, experimentará evaporación, al igual que el disolvente. Por tanto, siempre que no se esté introduciendo alguna sustancia al reactor, o extrayendo la muestra, el reactor permanecerá siempre tapado con un vidrio de reloj.

Antes de tomar la muestra del reactor, se vuelca el contenido del frasco de vidrio dentro del reactor al propio reactor, pues parte de la mezcla puede haber caído entre el frasco y el reactor. Se podrá apreciar que parte del catalizador, impregnado en la mezcla, no se ha volcado; por tanto, para poder volcarlo, se introduce 1mL más de disolvente, pues como no se busca calcular la masa de disolvente, no afecta a los resultados.

Se introducirán en torno a 0,2g de iso-octano, que como se comentó en la sección 2.1.2.2.2., sirve como estándar a la hora de calcular las masas deseadas. Una vez introducido el iso-octano, se procede a agitar brevemente la muestra a 500rpm, pues durante la hora de enfriamiento la mezcla puede haber perdido uniformidad de composición.

Para el llenado de los viales de muestra, se recoge la disolución mediante una jeringuilla y se filtra mientras se rellena un vial. En las **Figuras 25 y 26** pueden verse los filtros y los viales. Los viales se cierran herméticamente mediante unos tapones con un septa de PTFE/Silicona/PTFE en la parte de arriba. Se identifican los viales, y se lleva al análisis mediante cromatografía de gases.



Figura 25. Filtro para muestras



Figura 26. Vial de análisis

### ➤ 2.1.3.3. *Mantenimiento de reactores*

El uso prolongado de los reactores hará que, eventualmente, fallen y deban ser desechados. No obstante, mediante un correcto mantenimiento, el tiempo esperado de vida se podrá prolongar ampliamente. Dentro del mantenimiento, la aplicación de pasta térmica y la limpieza son esenciales.

#### ❖ **2.1.3.3.1. Limpieza de los reactores**

Los reactores tienen tres partes esenciales: el interior, la rosca, y la junta de sellado. El interior es donde se introduce el inserto de vidrio con los reactivos, el catalizador y el agitador magnético. La rosca es el elemento de unión entre la parte superior e inferior del reactor. La junta de sellado es una junta que asegura la total presurización del reactor.

La limpieza se realiza con acetona siempre, debido a que es un potente disolvente y altamente volátil, reduciendo los tiempos de secado. Se debe limpiar primero la parte interior, recuperando la mezcla y desechando la mezcla.

Después, se debe limpiar la rosca. Nótese que al volcar el contenido para desechar la mezcla, parte puede haber ido a parar a la rosca. Por tanto, debe limpiarse a conciencia para asegurar el cierre.

Por último, la parte más importante es la junta de sellado. Es una junta polimérica, que, al volcar la mezcla, la junta se habrá manchado. La limpieza es esencial en este elemento, pues la presurización depende de la junta. Por tanto, y para asegurar la apropiada limpieza, se ha de limpiar lo último para no arrastrar suciedad desde la rosca.

#### ❖ **2.1.3.3.2. Aplicación de pasta térmica**

Las partes superior e inferior de los reactores se unen mediante una rosca. Dicha rosca está sometida a grandes esfuerzos debidos a las altas temperaturas y presiones, además de estar en contacto con reactivos y disolventes durante los volcados.

Para poder aumentar la resistencia, se aplica una pasta térmica. Únicamente debe ser aplicada en la mitad inferior, pues al enroscar, la pasta se distribuye también a la mitad superior.

La aplicación se realiza cada dos usos de los reactores. Simplemente se aplica una pequeña cantidad sobre la rosca y se extiende, tratando que una fina capa de pasta térmica cubra los filetes de la rosca y los valles.

Los excesos han de ser retirados, pues pueden comprometer la presurización del reactor. Además, se atenderán a los criterios de limpieza en la junta ya establecidos.

#### **2.1.4. Limpieza**

En este apartado, se comentará rápidamente la limpieza, ya no solo de los reactores, sino de todos los útiles e instrumentos.

Por lo general, todos los recursos se limpian con acetona. La acetona, al ser tan volátil, ayudará a reducir los tiempos de espera al secar. No obstante, ciertos recipientes, como los tubos de cuarzo o los balones en los que se mezclaba la sal precursora y el soporte del catalizador, pueden necesitar una limpieza más profunda.

Para estos casos, se utiliza una mezcla ácida llamada Agua Regia. El Agua Regia es una mezcla de 1:3 en volumen de ácido clorhídrico y ácido nítrico, y es un poderoso disolvente. En caso de usarse, debe ser en una campana de gases.

Cabe destacar que el Agua Regia es capaz de disolver metales; por tanto, su uso está prohibido sobre elementos con partes metálicas, y más aún en los reactores.

En cuanto a la limpieza del GC-FID, antes de los análisis, se limpia la jeringuilla utilizada con un disolvente, en este caso, 2-propanol. Además, se pondrán viales sin contenido en el GC-FID, que permitirán que se limpie y se eliminen posibles impurezas previas.

## **2.2. CÁLCULOS REALIZADOS**

En este apartado, se describirán brevemente los cálculos realizados a lo largo del desarrollo del proyecto. Como podrá comprobarse, los cálculos y las definiciones de dichos parámetros están estrechamente relacionados.

### **2.2.1. Masa de compuestos tras la reacción**

La masa de los compuestos, como ya se ha mencionado en el apartado “Uso de reactores discontinuos – Análisis de muestras”, se calcula mediante el cromatógrafo de gases. En dicho instrumento se obtiene la relación entre un compuesto y el estándar que se usa, para relacionar las áreas de cada compuesto, medida del cromatógrafo para calcular las masas.

La relación es lineal; a más área, más masa. No obstante, la pendiente de dicha línea depende del compuesto, es decir, el incremento de área que sucede con un incremento de masa depende del compuesto. Por tanto, para relacionar áreas de compuesto y estándar y la masa del compuesto, se utiliza la siguiente fórmula:

$$m_{\text{compuesto}} = K \cdot m_{\text{estándar}} \cdot (A_{\text{compuesto}} / A_{\text{estándar}}) \quad (1)$$

$m_{\text{compuesto}}$ : masa del compuesto de la muestra analizada

K: Factor de respuesta, relación entre masas y áreas

$A_{\text{compuesto}}$ : Área del compuesto analizado

$A_{\text{estándar}}$ : Área del estándar en uso

### **2.2.2. Rendimiento y conversión**

Las fórmulas para la selectividad y la conversión se obtienen mediante las siguientes definiciones

#### **➤ 2.2.2.1. Conversión**

La conversión se define como el porcentaje de compuesto que ha reaccionado. Por tanto, lo que haya reaccionado será la masa inicial menos la final, y por tanto, la fórmula de la conversión resulta en:

$$\text{Conversión (\%)} = (n_{\text{inicial}} - n_{\text{final}}) * 100 / n_{\text{inicial}} \quad (2)$$

n: número de moles, donde el subíndice indica si inicial o final

#### ➤ 2.2.2.2. Rendimiento

El rendimiento podría definirse como el porcentaje obtenido entre lo que teóricamente debería producirse. De esta manera, se tiene en cuenta que el producto, FOL, pueda experimentar la hidrogenación a 2-MF o que el FUR no reaccione a FOL. La fórmula, por tanto, se define como:

$$\text{Yield (\%)} = (\text{moles de FOL producidos}) * 100 / (\text{número máximo de moles de FOL teóricamente producidos}) \quad (3)$$

Como la reacción de estequiometria es de 1:1:

$$\text{Yield (\%)} = (\text{moles de FOL producidos}) * 100 / (\text{moles de FUR iniciales})$$

$$\text{Yield (\%)} = (m_{\text{FOL}} / MW_{\text{FOL}}) / (m_{\text{FUR}} / MW_{\text{FUR}}) \quad (4)$$

MW<sub>X</sub>: Peso molar del compuesto X

Nótese que el hecho de considerar una producción de 2-MF en la definición del rendimiento implica que no puede ser mayor que la conversión. En efecto, en caso de que la selectividad (cantidad de compuesto deseado producida entre cantidad total de compuestos producidos) sea del 100%, el rendimiento será exactamente la conversión.

## **2.3. PLANIFICACIÓN Y DIAGRAMA DE GANTT**

En este apartado se tratará la planificación del proyecto, con objeto de establecer las tareas necesarias, con una breve descripción de las mismas, los recursos necesarios, la carga de trabajo que supondrá cada tarea y el plazo de tiempo en el que tendrán lugar.

Además, después se adjunta un Diagrama de Gantt, que será útil a la hora de realizar el presupuesto del proyecto.

### **2.3.1. Planificación**

Para llevar al cabo el proyecto, se listan a continuación las tareas (T.), agrupadas en paquetes de trabajos (PT).

- **P.T.1: Definición del proyecto:** En este paquete de trabajo se agrupan las tareas de investigación y búsqueda de información para poder llevar a cabo el proyecto.
  - **T.1.1.: Consulta de otros proyectos:** En esta tarea se estudia los diferentes métodos de producción y posibles implementaciones a una posible futura planta de producción de FOL. *Carga de trabajo: 5 días. Recursos: Bases de datos de UPV/EHU, ordenador. Duración: 5 días.*
  - **T.1.2.: Búsqueda bibliográfica:** En esta tarea se incluye la búsqueda de documentación y artículos que puedan ayudar en la toma de decisiones y puesta a punto del equipo, al igual la comprensión de los resultados y mecanismos de la reacción. *Carga de trabajo: 5 días. Recursos: Bases de datos de UPV/EHU, ordenador. Duración: 5 días.*
- **P.T.2: Síntesis de catalizadores de cobre:** Se agrupan en este paquete de trabajo las tareas necesarias para poder producir los catalizadores de cobres que se analizarán en el proyecto.

- **T.2.1.: Impregnación:** En esta tarea se realizará la mezcla de sal precursora, soporte y agua, para luego evaporar el agua mediante una bomba de vacío y su posterior almacenaje en una estufa. En caso de ser necesario, se tamizará el soporte al tamaño deseado. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Balanza, mortero, tamiz, vasos de precipitado, balón de rotavapor, agua desionizada, sal precursora, soporte, Rotavapor, estufa. Duración: 5 días.*
- **T.2.2.: Calcinado:** En esta tarea se realizará la extracción del catalizador seco en el balón de vidrio, para ser machado con un mortero y calcinado en un horno a 450°C durante 2 horas, con una rampa de temperatura de 2°C/min. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Mortero, crisol, horno. Duración: 5 días.*
- **T.2.3.: Reducción:** En esta tarea se realiza el tamizado del catalizador, machacándolo de ser necesario, y la colocación en el horno para su reducción a 350°C durante 1 hora, con una rampa de 10°C/min. Después, se hace su almacenaje en n-Hexano. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Mortero, tamiz, tubo de cuarzo, horno, n-Hexano. Duración: 5 días*
- **P.T.3: Patrones:** Se agrupan en este paquete de trabajo las tareas necesarias para la preparación y tratamiento de datos de los patrones, a fin de poder obtener la cantidad de producto formado en la reacción.
  - **T.3.1.: Preparación:** En esta tarea se realiza la preparación de los patrones en 4 matraces aforados dentro de una campana extractora de gases, cada uno con los compuestos introducidos, producidos y sub-productos esperados. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Matraces aforados, pipetas, jeringuillas, compuestos, balanza, campana extractora. Duración: 1 día.*

- **T.3.2.: Análisis y calibración:** En esta tarea se recoge el conjunto de actividades de toma de muestra, uso de GC y tratamiento de resultados, al igual que la calibración. *Carga de trabajo: 2 días. Recursos: Ordenador, viales de cromatografía, jeringuillas, CG-FID. Duración: 2 días.*
  
- **P.T.4:Selección de temperatura:** En este paquete de trabajo se recogen las tareas que conlleva la experimentación con tal de encontrar la temperatura óptima. Para ello, se deben preparar los reactores, llevar a cabo las reacciones y analizar las muestras tomadas. Huelga decir que para este trabajo se requieren los catalizadores de cobre.
  - **T.4.1.: Preparación de reactores:** En esta tarea se recoge el proceso de carga de reactores, desde que los compuestos se introducen uno a uno en los reactores hasta su posterior carga de hidrógeno y puesta a punto para la reacción. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Reactores y sus útiles, balanza, planta de alimentación de hidrógeno, vasos de precipitado, pipetas, reactivo, disolvente, catalizador 35Cu. Duración: 2 días.*
  
  - **T.4.2.: Reacción:** En esta tarea se recoge desde el período previo a la reacción, poniendo las placas de los reactores a la temperatura adecuada, hasta la toma de muestras, limpieza de los reactores y puesta de muestras a analizar. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Reactores, estándar, pipetas, jeringuillas, filtros, placas de reactores, viales para cromatografía, acetona, CG-FID. Duración: 2 días.*
  
  - **T.4.3.: Toma de resultados:** En esta tarea se recoge el proceso de toma y tratamiento de resultados, con el objetivo de analizar la cantidad de reactivo consumido y de producto producido. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Ordenador, muestras tomadas en el CG-FID. Duración: 2 días*

- **P.T.5.: Selección de porcentaje de cobre:** En este paquete de trabajo se incluyen las tareas para llevar a cabo la reacción con el fin de determinar el porcentaje óptimo de cobre en el catalizador. Debido a que lo único que cambia son los catalizadores usados, todas las tareas dentro de este paquete de trabajo son idénticas a los del paquete anterior, siendo la única excepción los catalizadores, en los recursos de la preparación de los reactores.
  - **T.5.1.: Preparación de reactores:** En esta tarea se recoge el proceso de carga de reactores, desde que los compuestos se introducen uno a uno en los reactores hasta su posterior carga de hidrógeno y puesta a punto para la reacción. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Reactores y sus útiles, balanza, planta de alimentación de hidrógeno, vasos de precipitado, pipetas, reactivo, disolvente, catalizador es de cobre (50%, 35%, 23%, 10%). Duración: 2 días.*
  - **T.5.2.: Reacción:** En esta tarea se recoge desde el período previo a la reacción, poniendo las placas de los reactores a la temperatura adecuada, hasta la toma de muestras, limpieza de los reactores y puesta de muestras a analizar. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Reactores, estándar, pipetas, jeringuillas, filtros, placas de reactores, viales para cromatografía, acetona, CG-FID. Duración: 2 días.*
  - **T.5.3.: Toma de resultados:** En esta tarea se recoge el proceso de toma y tratamiento de resultados, con el objetivo de analizar la cantidad de reactivo consumido y de producto producido. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Ordenador, muestras tomadas en el CG-FID. Duración: 2 días*
- **P.T.6.: Catalizadores comerciales:** En este paquete de trabajo se incluyen todas las tareas relacionadas con la preparación de catalizadores comerciales. Debido a que los catalizadores llegan en forma de *pellets*

calcinados, el proceso es similar a la parte de reducción de los catalizadores de cobre

- **T.6.1.: Reducción:** En esta tarea se machaca el catalizador calcinado en forma de pellets y se coloca en el tubo de cuarzo en el horno para su reducción a 350°C durante 1 hora, con una rampa de 10°C/min. Después, se hace su almacenaje en n-Hexano. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Mortero, tamiz, tubo de cuarzo, horno, n-Hexano. Duración: 5 días*
  
- **P.T.7.: Experimentos con los catalizadores comerciales:** En este paquete de trabajo se incluyen todas las tareas dedicadas a las reacciones con los catalizadores comerciales, que deben ser previamente reducidos y acondicionados. Por tanto, viendo que simplemente cambia el catalizador, las tareas serán idénticas al resto de reacciones, a excepción del catalizador presente en los recursos.
  - **T.7.1.: Preparación de reactores:** En esta tarea se recoge el proceso de carga de reactores, desde que los compuestos se introducen uno a uno en los reactores hasta su posterior carga de hidrógeno y puesta a punto para la reacción. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Reactores y sus útiles, balanza, planta de alimentación de hidrógeno, vasos de precipitado, pipetas, reactivo, disolvente, catalizadores W220 y R120. Duración: 2 días.*
  
  - **T.7.2.: Reacción:** En esta tarea se recoge desde el período previo a la reacción, poniendo las placas de los reactores a la temperatura adecuada, hasta la toma de muestras, limpieza de los reactores y puesta de muestras a analizar. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Reactores, estándar, pipetas, jeringuillas, filtros, placas de reactores, viales para cromatografía, acetona, GC-FID. Duración: 2 días.*

- **T.7.3.: Toma de resultados:** En esta tarea se recoge el proceso de toma y tratamiento de resultados, con el objetivo de analizar la cantidad de reactivo consumido y de producto producido. *Carga de trabajo: 1 día. Recursos: Ordenador, muestras tomadas en el GC-FID. Duración: 2 días*
  
- **P.T.8.: Redacción del proyecto:** En este paquete de trabajo se agrupan todas las tareas referidas la redacción del Trabajo de Fin de Grado, desde el análisis de los resultados hasta la redacción en el formato correcto.
  - **T.8.1.: Análisis de datos:** En esta tarea se recoge el proceso de comparación de resultados, para poder hacer una correcta valoración y extracción de conclusiones. *Carga de trabajo: 5 días. Recursos: Muestras analizadas en el GC-FID, ordenador. Duración: 5 días*
  
  - **T.8.2.: Redacción de la memoria escrita:** En esta tarea se recoge el proceso de redacción clara, concisa, ordenada y precisa del proyecto, extrayendo las conclusiones bajo la supervisión del Director de Proyecto. *Carga de trabajo: 25 días. Recursos: Ordenador. Duración: 25 días*

Además, se incluyen los siguientes hitos, que servirán de referencia para hacer un seguimiento correcto del proyecto (ver **Tabla 13**).

Hitos	Nombre	Precedente
1	Fin de síntesis de cat. Cobre	P.T.2
2	Fin de preparación de patrones	P.T.3
3	Fin de experimentación con cat. cobre	P.T.5.
4	Fin de experimentación cat. comerciales	P.T.7.
5	Fin de Proyecto	P.T.8.

**Tabla 13. Hitos del proyecto**

El primer hito sirve de punto de control para la búsqueda bibliográfica y la síntesis de catalizadores de cobre. De esta manera, una vez investigado los catalizadores a utilizar, todos los catalizadores habrán sido preparados.

En el segundo hito se incluye las tareas relacionadas con la preparación y análisis de los patrones y el calibrado del GC-FID. Servirá como punto de control para la puesta a punto de todo el sistema analítico de muestras.

El tercer hito incluye la experimentación con los catalizadores sintetizados en el paquete de trabajo P.T.2. De esta forma, sirve como punto de control para la fase de selección de temperaturas y selección de porcentaje de cobre presente óptimo.

El cuarto hito marca el final de la experimentación con los catalizadores comerciales W220 y R120, incluyendo los tratamientos térmicos y el análisis de de las muestras de los reactores.

Por último, en el quinto hito, que coincide con el fin del proyecto, sirve como punto de control para la redacción y revisión del Trabajo de Fin de grado.

### 2.3.2. Diagrama de Gantt

Teniendo en cuenta las tareas anteriores con sus duraciones, se presenta a continuación el Diagrama de Gantt del proyecto (ver **Figura 27** en la siguiente página).



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

BILBOKO INGENIARITZA ESKOLA ESCUELA DE INGENIERÍA DE BILBAO

## Sección 2



Analizando el diagrama de Gantt se ve cómo el proyecto, redacción incluida está previsto que acabe el día 10 de abril. Téngase en cuenta que esto es una planificación inicial, y que el único factor docente externo considerado (exámenes, trabajos, proyectos...) es la convocatoria de exámenes de Enero. Por tanto, la posibilidad de retrasos por dichos factores no considerados es alta.

En cuanto a la organización de las tareas, puede verse cómo la preparación de catalizadores, es decir, impregnación, calcinación y reducción, al ser necesarios diferentes equipos, es posible realizarlos a la par. No obstante, es importante recordar que esto es cierto únicamente si dicho equipo no está ya bajo uso por otro estudiante, doctorando o post-doctorando.

Del mismo modo, para la preparación de los reactores no es necesario el análisis de las muestras, y por tanto, pueden hacerse el mismo día.

A continuación se presentan los hitos, con los días previstos para su consecución (ver **Tabla 14**).

Hitos	Día previsto
1	12/12/2017
2	15/12/2017
3	08/02/2018
4	23/02/2018
5	10/04/2018

**Tabla 14. Hitos y sus respectivos días previstos**

## **2.4. RESULTADOS**

En este apartado, considerando las condiciones establecidas en el apartado 2.1.3.1., se analizarán los resultados y se comentarán los aspectos más relevantes de cada parte, analizando las muestras de las diferentes fases descritas en el apartado 1.8.2.

### **2.4.1. Patrones y calibración**

Este apartado será dedicado al análisis de los resultados obtenidos a la hora de obtener los tiempos de retención y factores de respuesta y realizar el calibrado. Este apartado, por tanto, será subdividido en dos: Resultados de patrones y Resultados de Calibrado.

#### **➤ 2.4.1.1. Resultados de patrones**

En la etapa previa al calibrado, se realiza la obtención de los factores de respuesta y tiempo de retención mediante patrones.

##### **❖ 2.4.1.1.1. Tiempos de retención**

Como se ha comentado en apartados anteriores, los tiempos de retención son dependientes de la rampa de temperaturas usada en el GC-FID, el flujo del gas portador y las dimensiones de la columna. Por tanto, al empezar un nuevo proyecto, para poder realizar el análisis es vital realizar la obtención de los tiempos de retención tal y como se explicaba en el apartado 2.1.3.2.1.

Por tanto, se obtuvieron los tiempos de retención de los posibles compuestos posibles en esta reacción, tanto deseados (FOL y 2-MF entre otros) como indeseados (pentanos, THFA y Furano).

En la **Tabla 15** se indican los diferentes tiempos de retención obtenidos. Como puede verse, aquellos compuestos más volátiles son los que tienen tiempos de retención menores. Esto explica que el furano, 2-MF y el MTHF tengan tiempos de retención tan pequeños. Se recuerda que estos dos últimos servían como aditivos para gasolina.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
FUR	26,57
Isooctano	17,87
FOL	28,69
2-MF	11,73
MTHF	15,68
Furano	7,16
THFA	31,22
1,5-Pentanediol	36,43
1-Pentanol	22,31

**Tabla 15. Compuestos y sus tiempos de retención**

Como se mencionó en el apartado 2.1.2.2.2., el estándar utilizado tiene mayor precisión con tiempos de retención cercanos a los compuestos utilizados. Por tanto, viendo los tiempos de retención, la selección de isooctano fue un acierto.

Cabe mencionar el hecho de que los compuestos no tienen tiempos de retención muy cercanos. Con volatilidades similares, los compuestos tendrían tiempos de retención muy parecidos, pudiendo llegar a darse el caso de que en el GC-FID resulte imposible hacer el cálculo de la cantidad de compuesto presente en la muestra. En la **Figura 28** se muestra un ejemplo del análisis de una muestra, con fin ilustrativo.

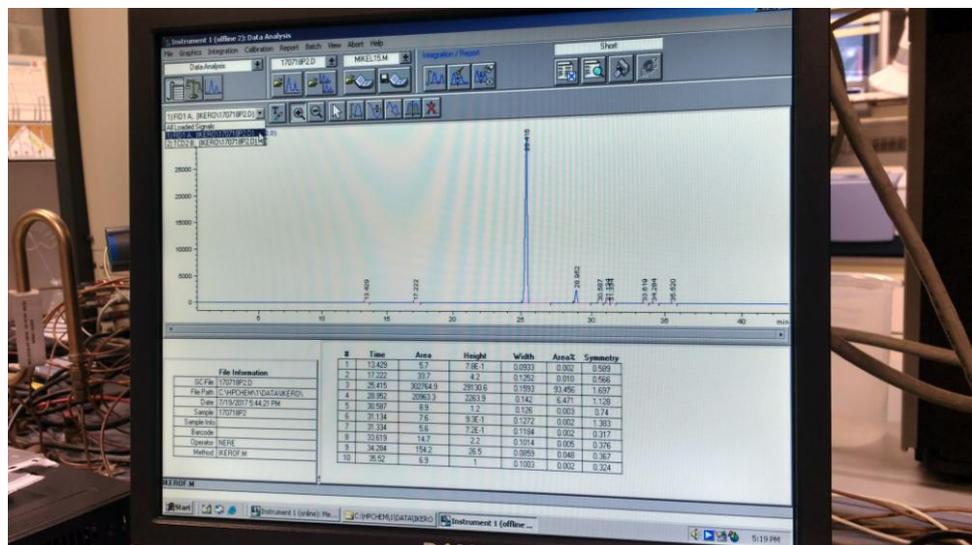


Figura 28. Ejemplo de análisis en el GC-FID

❖ 2.4.1.1.2. Factores de respuesta

Para la obtención de factores de respuesta, como se comentó en el apartado 2.1.2.2.3., se prepararon 4 patrones, variando las concentraciones de los compuestos. Este sencillo planteamiento permitirá disponer de resultados las diferentes concentraciones que pueden obtenerse para cada compuesto, haciendo el factor de respuesta más preciso.

A continuación, en las **Tabla 16, 17, 18, 19** se detallan los compuestos y sus concentraciones de los cuatro patrones. Cabe mencionar que aquellos compuestos que no resulten interesantes, como los disolventes, no vienen incluidos, además de que no hay una suma de masas que sea constante.

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Concentración (g/mL)	Pureza (%)	Densidad (g/mL)
FUR	96,09	0,4950	99	1,16
Isooctano	114,22	0,1990	99,5	0,69
FOL	98,1	0,0505	98	1,135
THFA	102,13	0,0263	99	1,054
1-Pentanol	88,15	0	99	0,811
1,5-Pentanodiol	104,15	0	97	0,994

Tabla 16. Composición del primer patrón



<b>Compuesto</b>	<b>Masa molar (g/mol)</b>	<b>Concentración (g/mL)</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Densidad (g/mL)</b>
FUR	96,09	0,2475	99	1,16
Isooctano	114,22	0,1990	99,5	0,69
FOL	98,1	0,0632	98	1,135
THFA	102,13	0,0658	99	1,054
1-Pentanol	88,15	0,0227	99	0,811
1,5-Pentanodiol	104,15	0,0268	97	0,994

Tabla 17. Composición del segundo patrón

<b>Compuesto</b>	<b>Masa molar (g/mol)</b>	<b>Concentración (g/mL)</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Densidad (g/mL)</b>
FUR	96,09	0,1238	99	1,16
Isooctano	114,22	0,1990	99,5	0,69
FOL	98,1	0,0948	98	1,135
THFA	102,13	0,0986	99	1,054
1-Pentanol	88,15	0,0341	99	0,811
1,5-Pentanodiol	104,15	0,0402	97	0,994

Tabla 18. Composición del tercer patrón

<b>Compuesto</b>	<b>Masa molar (g/mol)</b>	<b>Concentración (g/mL)</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Densidad (g/mL)</b>
FUR	96,09	0,0619	99	1,16
Isooctano	114,22	0,1990	99,5	0,69
FOL	98,1	0,1474	98	1,135
THFA	102,13	0,1535	99	1,054
1-Pentanol	88,15	0,0568	99	0,811
1,5-Pentanodiol	104,15	0,0671	97	0,994

Tabla 19. Composición del cuarto patrón

Con estos patrones, se obtienen los factores de respuesta indicados en la **Tabla 20**, además de ser expresados de forma gráfica en la **Figura 29**.

	Factores de respuesta				Media	Des Est	Error %
	1	2	3	4			
<b>FUR</b>	2,2999	2,3855	2,4843	2,6034	2,4433	0,1307	5,35
<b>FOL</b>	2,3454	2,3465	2,2493	2,2108	2,2880	0,0688	3,01
<b>THFA</b>	2,1455	2,0670	2,0560	2,0739	2,0856	0,0406	1,95
<b>1-PentOH</b>		1,5261	1,4764	1,4532	1,1139	0,0372	3,34
<b>1,5-PDO</b>		2,5707	2,5104	2,4382	1,8798	0,0663	3,53

Tabla 20. Factores de respuesta

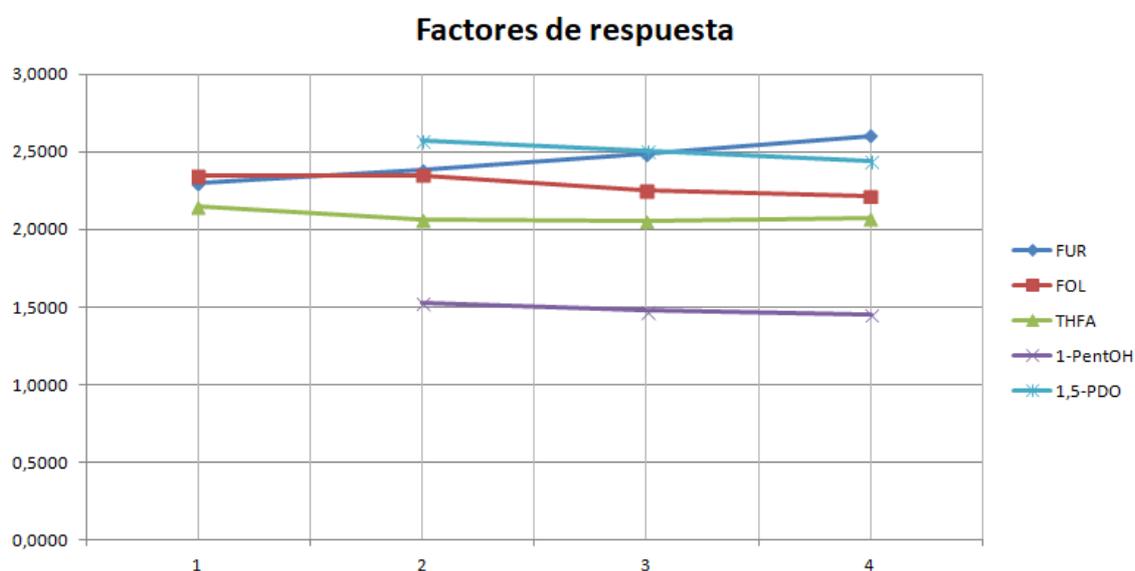


Figura 29. Factores de respuesta

Puede verse en la **Tabla 20** que los compuestos FUR, FOL y THFA tienen factores de respuesta del orden de 2, mientras que los pentanoles tienen muy cercanos a 1. Resulta interesante sabiendo que los tres primeros tienen estructuras anilladas en su

interior, muy diferentes al isoootano. Los pentanoles, cadenas abiertas, son muy parecidas al isoootano, conocido como 2,2,4-trimetilpentano. Por tanto, se deduce que los compuestos con estructuras similares tienen factores de respuesta similares, es decir, que generan una cantidad similar de iones en la llama.

#### ❖ 2.4.1.1.3. Calibrado

Basándonos en la **Figura 29**, puede verse que la desviación estándar para los compuestos es del orden del 0,06. No obstante, se ve que el FUR tiene una desviación estándar mayor que el resto. No obstante, el FOL, el compuesto a producir, tiene una desviación típica cerca de la media, y por tanto no supondrá excesivos problemas. Por otro lado, el error máximo pertenece al FOL, con un error del 5%. Este error se encuentra muy cerca del error que un GC-FID comete en situaciones normales, y por tanto, se puede concluir de los resultados anteriores que el GC-FID está en buenas condiciones para su funcionamiento, y por tanto sus medidas serán precisas.

### 2.4.2. Selección de temperatura

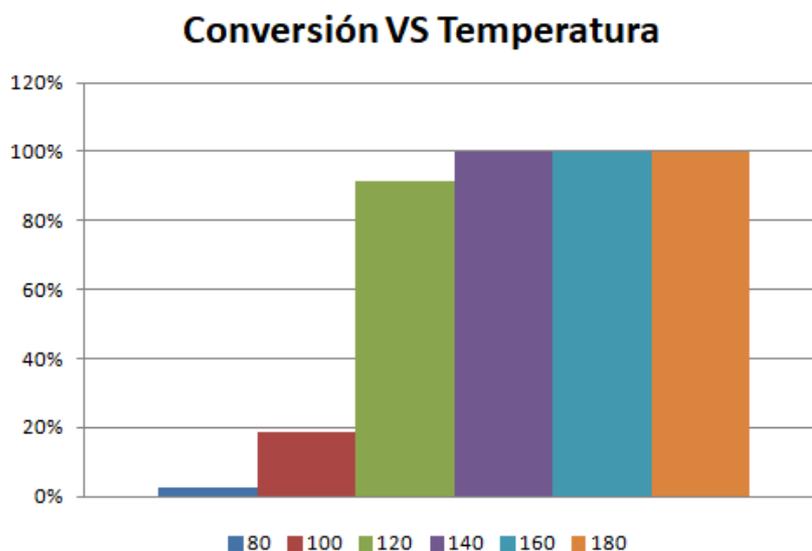
En este apartado, se analizará la primera fase del proyecto, en la cual se escoge la temperatura a utilizar en la reacción. Para facilitar la lectura de los datos, se presenta la **Tabla 21 y Figuras 30 y 31**, con todos los datos sobre los experimentos, incluyendo los resultados obtenidos.

Entr.	Cat.	T.(°C)	React.	Disol.	P (bar)	Conv. (%)	Rend. FOL (%)
1	35Cu	180	FUR	2-MF	10	100	30
2	35Cu	160	FUR	2-MF	10	100	100
3	35Cu	160	FUR real	2-MF	10	100	87,5
4	35Cu	140	FUR	2-MF	10	100	100
5	35Cu	120	FUR	2-MF	10	91,4	80,1
6	35Cu	100	FUR	2-MF	10	18,5	14,5
7	35Cu	80	FUR	2-MF	10	2,5	0

Tabla 21. Experimentos de temperatura

Como bien se ha comentado con anterioridad, la temperatura óptima se sitúa entre 180 y 120°C; por tanto, se espera que la reacción tenga unas condiciones más óptimas para el análisis a 120°C, con una conversión media baja.

No obstante, los resultados que se obtuvieron para la conversión, que pueden observarse en la **Tabla 20**, dan a entender que el catalizador sintetizado a partir de sales de nitrato de cobre, tiene una gran actividad de hidrogenación. No solamente tiene una conversión del 100% a 180, 160 y 140°C, sino que a 120°C la conversión es muy alta también. Consecuentemente, se llevaron a cabo experimentos a 100 y 80°C para intentar esclarecer si se podía reducir la temperatura por debajo de los límites establecidos. No obstante, y como se puede observar en la **Figura 30**, los resultados caen drásticamente.



**Figura 30. Experimentos a diferentes temperaturas con catalizador 35Cu**

Al analizarse el rendimiento de la reacción con el mismo catalizador, puede observarse en la **Figura 31** que, como podía intuirse, el aumento de la temperatura es beneficioso para la conversión pero no necesariamente para la selectividad de la reacción. Como puede observarse, entre 160 y 180°C el rendimiento cae drásticamente, mientras que la conversión se mantiene en 100°C. Por tanto, puede deducirse que a esa temperatura el producto principal no es FOL, y por tanto se pierde selectividad.

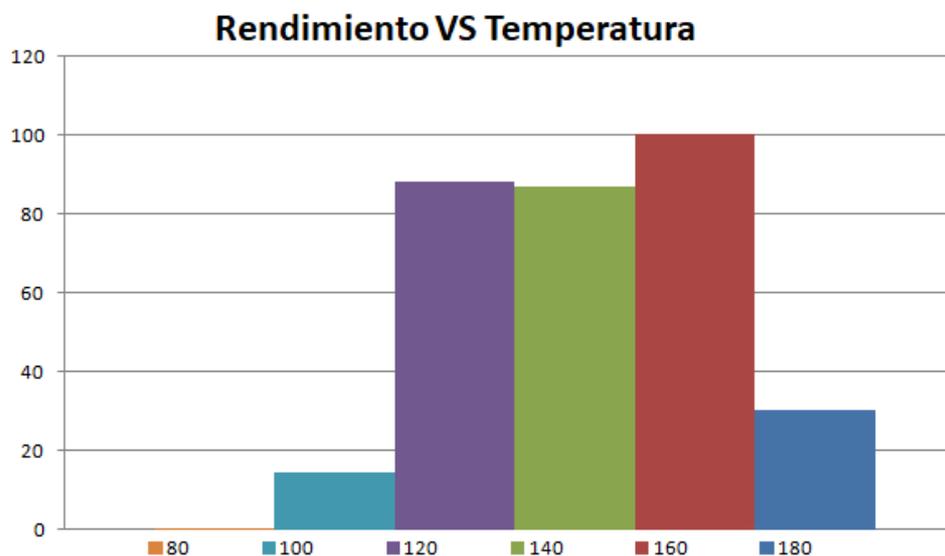


Figura 31. Rendimiento de las reacciones a diferentes temperaturas

No obstante, por a 140°C y por debajo, el rendimiento se mantiene cercano a la conversión, llegando a ser 0% a 80°C. Se descarta por tanto las temperaturas 160 y 180°C.

Pueden descartarse las temperaturas 80 y 100°C, pues son demasiado severas para la reacción, teniendo en cuenta que para la selección de porcentaje de cobre en el catalizador se reducirá la cantidad de catalizador a la mitad. Entre 120 y 140°C, es preferible 120°C, pues, pese a que las condiciones son más severas que a 140°C, la conversión y rendimiento son muy altos y muy cercanos, además de asegurarse que reduciendo la relación catalizador/reactivo se podrá apreciar diferencias entre diferentes porcentajes de cobre en los catalizadores.

Por tanto, se escoge la temperatura **120°C** para llevar a cabo las reacciones, debido a que la conversión y rendimiento son muy altos y puede esperarse que, reduciendo la cantidad de catalizador a la mitad, se podrán comparar composiciones de cobre entre sí de forma eficaz.

### 2.4.3. Selección de cantidad de cobre en el catalizador

En este apartado se analizarán los resultados sobre los experimentos realizados con el fin de determinar la cantidad de cobre óptima. Se recuerda que la temperatura de cobre escogida es **120°C**. Se facilita de nuevo una tabla ilustrativa de los experimentos, la **Tabla 22 y Figuras 32 y 33**.

Entr.	Cat.	T(°C)	React.	Disol.	P (bar)	Conv. (%)	Rend. FOL (%)
<b>8</b>	50Cu	120	FUR	2-MF	10	16,5	14,8
<b>9</b>	35Cu	120	FUR	2-MF	10	30	12,5
<b>10</b>	23Cu	120	FUR	2-MF	10	41,9	37,3
<b>11</b>	10Cu	120	FUR	2-MF	10	96	76,5
<b>12</b>	5Cu	120	FUR	2-MF	10	0	0
<b>13</b>	0Cu	120	FUR	2-MF	10	0	0

Tabla 22. Experimentos de porcentaje de cobre

Para ello, como se ha comentado anteriormente, se reduce la cantidad de catalizador a una relación catalizador/reactivo de 0.25. Como se ha mencionado en apartados anteriores, es de esperar una reducción en la conversión y el rendimiento de la reacción.

Los resultados para el rendimiento y la conversión pueden verse en las **Figuras 32 y 33**. En efecto, observando los resultados para el catalizador 35Cu, la conversión baja de cerca del 85% a en torno al 35%, siguiendo la tendencia esperada. No obstante, puede observarse cómo la conversión dibuja lo que puede asimilarse a una campana de Gauss asimétrica. Cabe recordar que no es la primera vez que esta forma se menciona en esta literatura, pues, recordando el apartado 1.4.2.1., el equipo de investigación de la Universidad de Málaga comprobaron la forma de campana de Gauss o “Volcano Shape” que aquí se presenta[21].

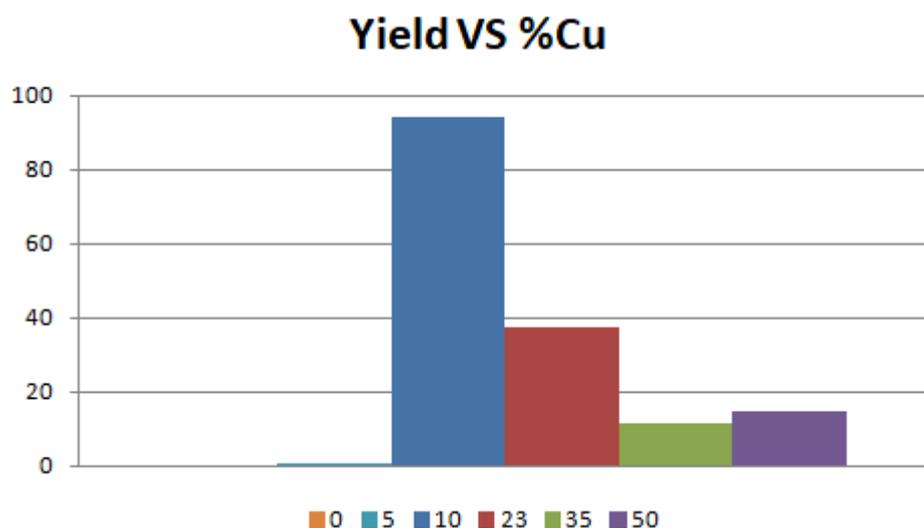


Figura 32. Rendimiento VS porcentaje de cobre en catalizador

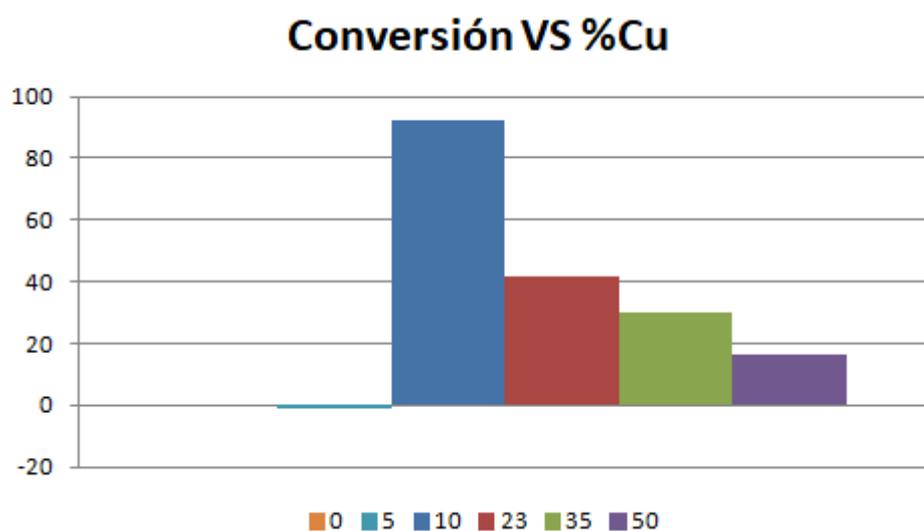


Figura 33. Conversión VS porcentaje de cobre en catalizador

En cuanto al catalizador más prometedor, se puede observar cómo el 10Cu tiene la mayor conversión y rendimiento, siendo muy superior al de los demás, con un 90% en cada. Se probaron también catalizadores de 5Cu y 0Cu, y se comprobó que la reducción de cobre es beneficiosa hasta el 10%, y que por debajo se produce un rápido descenso. Esto

resulta evidente: sin cobre, lo único que queda restante es alúmina, un material cerámico inerte. Por tanto, necesariamente, no puede haber conversión.

No obstante, al observar las conversiones y rendimientos, cabe preguntarse qué sucede, y por qué, al aumentar la cantidad de fase activa del catalizador, la actividad no se ve aumentada, sino todo lo contrario. Para poder explicar esto, se debe comprender la creación de centros activos en el catalizador.

Los centros activos son aquellas posiciones del catalizador que tienen una partícula de la fase activa. Dichos centros tienen un tamaño dependiente de la temperatura de reducción del material; de ahí que al aumentar la temperatura de reducción se apreciara una variación en la conversión.

El tamaño de partícula afecta directamente al área útil de la partículas. Si el tamaño de la partícula aumenta, la cantidad de cobre que no está en la superficie y que, por tanto, no entra en contacto con el reactivo y el medio de reacción es mayor, provocando que no haya una relación indefinidamente ascendente entre conversión y cantidad de cobre presente. Por tanto, lo importante en un catalizador no es tanto la cantidad de fase activa presente como el área en contacto con el medio de reacción.

Una vez explicado eso, puede comprenderse mejor la naturaleza de los resultados obtenidos. Por lo que puede observarse, se deduce que la cantidad de cobre presente en el 10Cu está distribuida de forma diferente que en el resto, siendo un tamaño de partícula menor y distribuida de tal manera que haya más área en contacto con la reacción, mientras que en catalizadores con mayor contenido las partículas sean demasiado grandes y, pese a haber fase activa, no gran parte del área no se útil.

No obstante, puede considerarse otra posibilidad, que no es excluyente para lo anteriormente descrito. Como se ha explicado en el Estado del Arte, la naturaleza de la reacción es de “redox”, y por tanto, la acidez inherente al soporte tiene una gran influencia en el proceso en general [15]. Por tanto, puede advertirse que, atendiendo a esto, a más cantidad de cobre, más cubre a la alúmina, y por tanto, la acidez del soporte no puede actuar, provocando un descenso en la conversión.

Por tanto, puede enunciarse la conclusión anterior de forma más completa: A la hora de seleccionar la cantidad de cobre, debe atenderse a que el área de cobre en contacto con la reacción sea máxima, permitiendo que el soporte influya con su acidez inherente.

Para finalizar, se decide que el catalizador más propicio es aquél con un 10% de cantidad de cobre.

#### 2.4.4. Catalizadores comerciales

Para poder estudiar la aplicabilidad a nivel industrial de estas condiciones, es conveniente probarlas con un catalizador de uso comercial. Con tal fin, se usarán los catalizadores W220 y R120, para dar una noción de los resultados a obtener.

Los resultados pueden verse en las **Figuras 34** y **35** de forma gráfica. Es sencillo deducir que el catalizador W220 es ampliamente superior al R120, con una conversión muy cercana al 100 y un gran rendimiento, rivalizando con el 10Cu. Por otro lado, el R120 tiene una conversión y rendimiento más propio de un 23Cu, con una conversión y selectividad en torno al 40%. En la **Tabla 23** pueden verse los experimentos referidos a los catalizadores comerciales.

Entr.	Cat.	T(°C)	React	Disol.	P (bar)	Conv. (%)	Rend. FOL (%)
14	W220	120	FUR	2-MF	10	97,5	100
15	R120	160	FUR	2-MF	10	45,4	47,3

Tabla 23. Experimentos con catalizadores comerciales

### Cat. Comerciales - Conversión

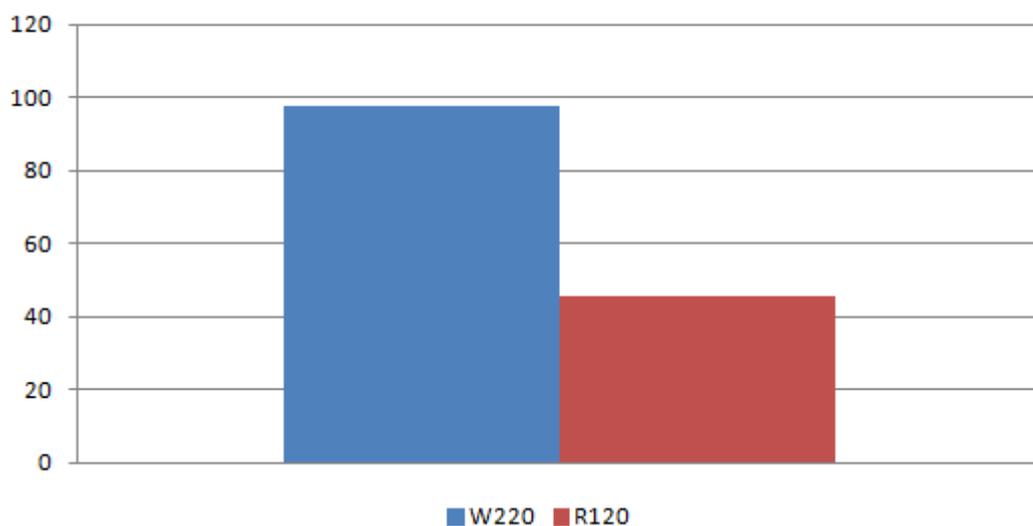


Figura 34. Comparación entre catalizadores comerciales - Conversión

### Cat. Comerciales - Rendimiento

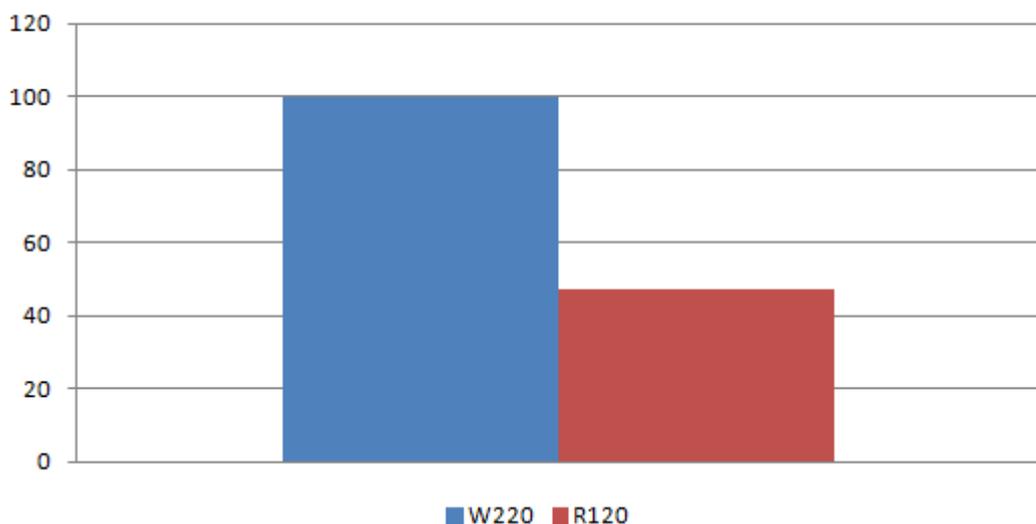


Figura 35. Comparación entre catalizadores comerciales - Rendimiento

El hecho de que se obtengan resultados similares con un catalizador comercial y un catalizador sintetizado da a entender que, o bien la cantidad de cobre en el W220 es baja, o bien tiene algún compuesto que aumenta su actividad. De cualquier manera, se

puede suponer que la sencillez de composición del 10Cu, y que sus materias primas son baratas, resulta muy interesante por el aspecto económico. Además, pese a que se use el W220, su gran actividad y rendimiento quiere decir que este proceso es industrialmente viable por el lado del catalizador a utilizar.

#### 2.4.5. Estabilidad del catalizador

Tras el estudio de la reacción realizado, se decidió tanto repetir algunos experimentos para demostrar la reproducibilidad del proceso, como el estudio de la reacción con FUR real. En las condiciones establecidas hasta el momento (Reactivo: FUR // Disolvente: 2-MF). Esta sección puede dividirse en dos apartados: FUR real y Estudio de la reproducibilidad

##### ➤ 2.4.5.1. FUR real

Estos resultados se obtuvieron para el estudio de la temperatura óptima. Aún era desconocida la temperatura más apropiada para llevar a cabo el estudio, y por tanto, se decidió escoger una temperatura intermedia: 160°C. No obstante, pese a que los resultados se refieran a esa temperatura, puede extrapolarse que habría una tendencia similar a diferentes temperaturas.

El FUR real fue obtenido en el laboratorio general del Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la EIB. El FUR se obtuvo desde biomasa lignocelulósica en una mezcla de ácido acético, producto de aumentar la temperatura hasta tal punto de que no sea necesario el ácido sulfúrico y que el ácido acético generado catalice la formación de FUR [2]. Las condiciones de operación se pueden visualizar en la **Tabla 24** a continuación.

Entrada	Cat.	Temp.(°C)	Reactivo	Disolvente	Presión (bar)	Conversión (%)	Rendimiento FOL (%)
16	35Cu	160	FUR real	2-MF	10	100	87,5

Tabla 24. Reacción con FUR real

Cabe destacar la enorme importancia de estos resultados. El uso de FUR producido en las propias instalaciones siguiendo un método de producción real coloca la reacción y el diseño a un nivel realista en cuanto a lo que aplicación industrial se refiere. Por tanto, unos buenos resultados en este apartado significan un enorme salto hacia delante para este diseño.

Los resultados pueden verse en las **Figuras 36 y 37**. Como puede apreciarse, la conversión es del 100% en ambos casos, y por tanto, como se ha comentado en el apartado “Selección de temperatura”, resulta imposible especificar si la reacción es más propensa a la producción de FOL con FUR real o con el comercial. No obstante, puede apreciarse una diferencia en el rendimiento, siendo el rendimiento de la reacción con FUR real inferior que con el comercial. Esto podría deberse a la presencia de un ácido, el ácido acético en el medio de reacción, produciendo la generación de otros compuestos.

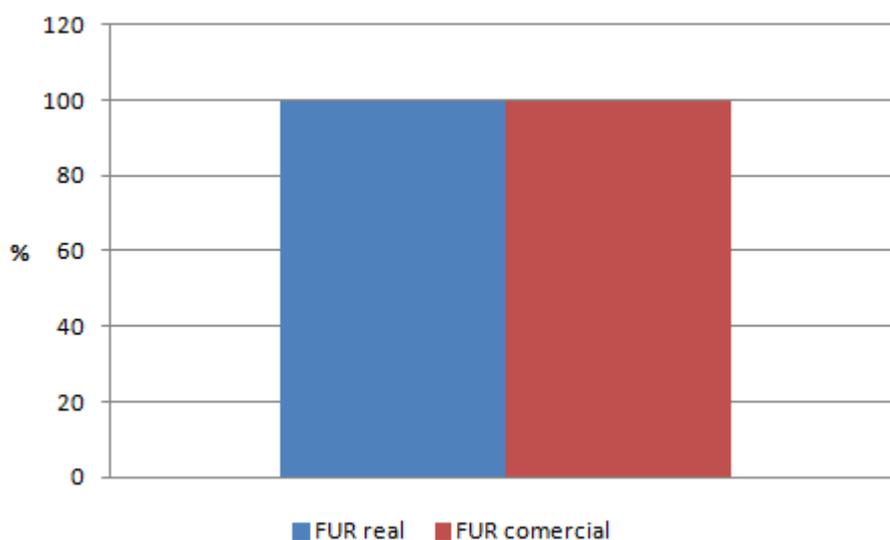


Figura 36. FUR real VS comercial – Conversión

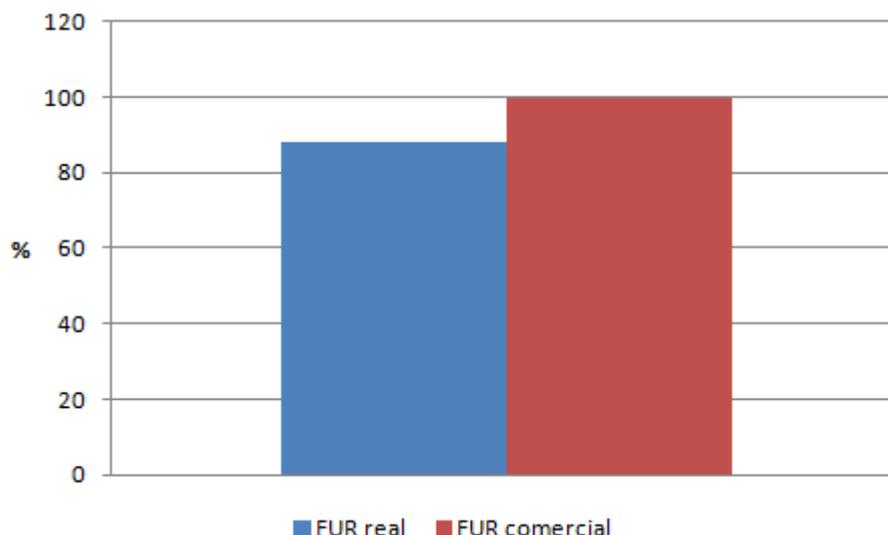


Figura 37. FUR real VS comercial – Rendimiento

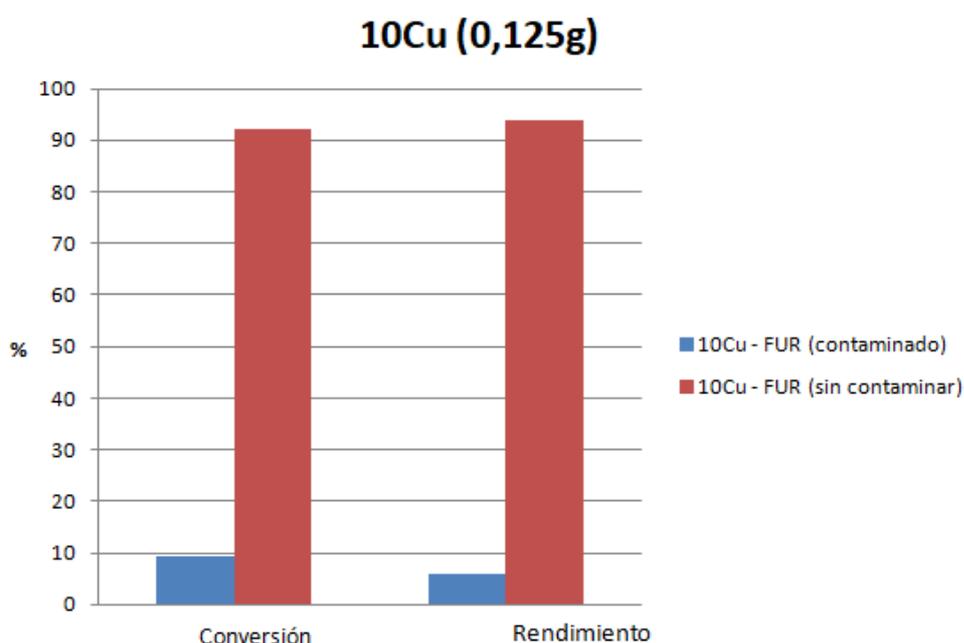
Por tanto, como puede comprobarse, el rendimiento obtenido con el FUR real es menor que con el comercial, pero el resultado no difiere mucho. Por tanto, este hecho ratifica la posibilidad de aplicar el proceso a nivel industrial

#### ➤ 2.4.5.2. Reproducibilidad y reducción de proporción cat./reactivo

En este apartado se repitieron experimentos ya realizados a fin de reproducirlos, y ver si el método era repetible, además de realizar los experimentos de relación cat./reactivo de 0,125. Para ello se decidió realizar estos experimentos con el 10Cu y el catalizador comercial W220, pues eran los óptimos. No obstante, durante el proyecto, se compró una botella de 2-MF a Sigma-Aldrich de un lote diferente al anterior. Dicha botella traía un contaminante que ni se sabía cuál era ni su origen. Se llevaron a cabo experimentos destilando el reactivo, FUR, y el disolvente, 2-MF, además de probar otros disolventes a fin de identificar y encontrar su origen.

En este apartado, se adopta la posibilidad de trabajar con los compuestos de FUR y 2-MF como disolvente una vez que han sido destilados. La razón para adoptar esta posibilidad es la necesidad de tener disponible un plan de contingencia en caso de que haya una contaminación de los compuestos.

Para ilustrar el efecto de la contaminación, se presentan en la **Figura 38** dos resultados, concernientes a los antiguos resultados con el 10Cu y con las mismas condiciones pero contaminado. Como puede verse, la conversión y rendimiento descienden drásticamente, desde un 90% hasta valores inferiores al 10%.



**Figura 38. Contaminado (erróneo) y sin contaminar (correcto)**

Por tanto, se presentan en este apartado los resultados obtenidos a lo largo de este proceso de búsqueda del contaminante, yendo paso por paso y explicando las razones por las que se llegó a la conclusión de que el contaminante era un dímero del 2-MF, en el disolvente.

#### ❖ 2.4.5.2.1. Contaminación del FUR

Se considera la posibilidad de que el compuesto contaminado sea el reactivo, el FUR. El FUR, como bien es sabido, tiene la tendencia a formar resinas y oligómeros pesados [1][2], y por tanto, de haber contaminación, lo más probable es que sea debido a dichos compuestos.

Como lo que se desea es separar un compuesto volátil de otro más pesado, se realiza una destilación mediante vacío, bajando la presión hasta que el compuesto más

volátil se ha separado. De esta forma, se obtiene el FUR destilado, totalmente transparente, como el mostrado en la **Figura 39**.



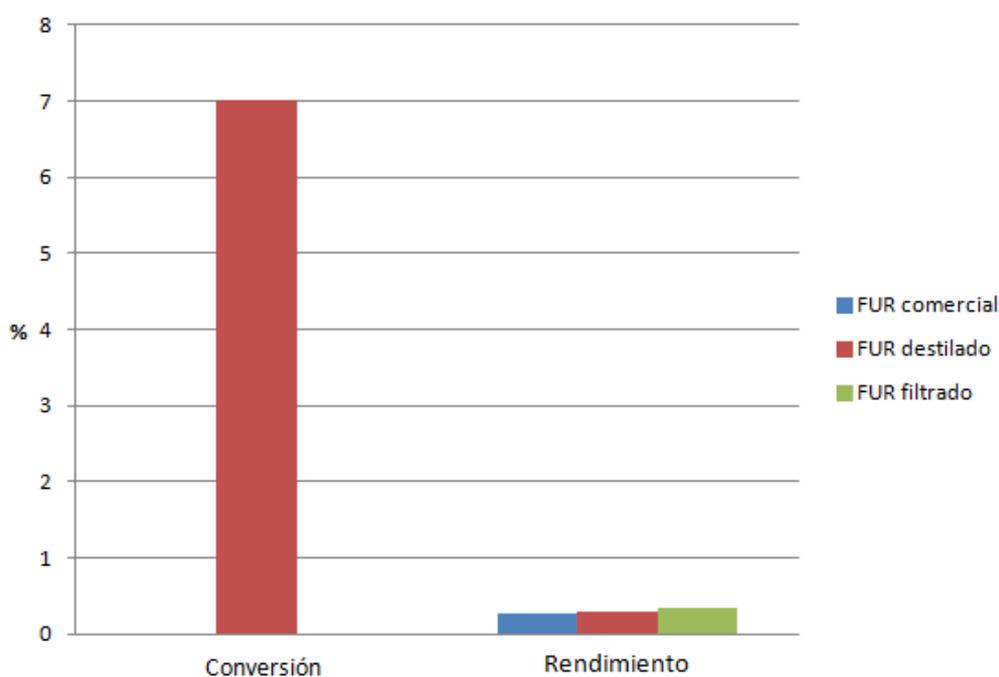
**Figura 39. FUR destilado**

Además, antes de la reacción, para comprobar si con un tratamiento más sencillo y económico, como puede ser el filtrado, se pueden mejorar los resultados, se planearon tres tipos de experimentos: con FUR directo de la botella, con FUR destilado y con FUR filtrado. Esto puede verse en la **Tabla 25**.

Entrada	Cat.	Temp.(°C)	Reactivo	Disolvente	Presión (bar)	Conversión (%)	Rendimiento FOL (%)
17	10Cu	120	FUR (botella)	2-MF	10	0	0,3
18	10Cu	120	FUR (filtrado)	2-MF	10	7	0.3
19	10Cu	120	FUR (Dest.)	2-MF	10	0	0,4

**Tabla 25. Experimentos de contaminación - FUR**

Como se contaba con experimentos con 0.125 de relación catalizador/reactivo con resultados incorrectos, se prepara una reacción con dicha relación y catalizador de 10Cu, el más propicio. No obstante, como puede verse en la **Figura 40**, los resultados no mejoran, ni en el caso de destilado ni en el caso del filtrado. Se podría pensar que la conversión que aparece con el FUR destilado (7%) puede ser un indicador de una cierta mejora. No obstante, como se ve, el rendimiento no es correcto, cerca del un 0%.



**Figura 40. Relación 0.125 cat./FUR mediante diferentes tratamientos**

Un apunte interesante es que se ha comentado que el rendimiento debe ser siempre menor o igual que la conversión, y en este caso se ve claramente que es superior. Es importante recordar que las formas en la que se calculan ambos porcentajes son diferentes, y que por tanto está a merced de las imprecisiones debidas a los aparatos de medida, en especial a las imprecisiones del GC-FID. Por tanto, viendo que la diferencia es tan pequeña, puede deducirse que es un error de precisión.

Por tanto, visto lo anterior, puede concluirse que el problema no radicaba en el FUR.

#### ❖ 2.4.5.2.2. Contaminación del 2-MF

Viendo que el FUR no era el compuesto contaminado, se decidió analizar el disolvente, 2-MF, mediante un espectrómetro de masas. Dicho instrumento es capaz de identificar los diferentes compuestos en una mezcla. En la mezcla, que solamente contenía 2-MF, apareció un compuesto muy pesado: un derivado que aparece cuando dos moléculas de 2-MF se unen. Por tanto, se realizó la hipótesis de que era este el contaminante. Puede verse en la **Tabla 26** los experimentos realizados

Entr	Cat. (g)	T(°C)	React.	Disol.	P (bar)	Conv. (%)	Rend. FOL (%)
20	10Cu - 0,25	120	FUR	2-MF (Dest.)	10	28	22,3
21	10Cu - 0,125	120	FUR	2-MF (Dest.)	10	6	3,6
22	10Cu - 0,25	120	FUR	MTHF	10	98,1	99
23	W220 - 0,25	120	FUR	2-MF (Dest.)	10	67,7	69,5
24	W220 - 0,125	120	FUR	MTHF	10	29	25,7

Tabla 26. Experimentos de contaminación - 2-MF

No obstante, el espectrómetro de masas detectó otro compuesto además del 2-MF y el contaminante: el Hidroxitolueno Butilado, conocido como BHT, que es el estabilizante del 2-MF. Como se verá, tendrá un papel fundamental en este apartado.

Como el contaminante es más pesado que el 2-MF, se procedió con una destilación, como con el FUR. Además, se probó el MTHF como disolvente, pues servía para reacciones similares a esta, como ya ha sido nombrado.

Se probó el 2-MF destilado con 0.125 y 0.25 de relación de 10Cu, y 0.125 de relación de W220. El MTHF se probó con 0.25 de relación de W220. Los resultados pueden verse en las **Figuras 41, 42 y 43**. La **Figura 41** contiene los resultados del 10Cu con 0.25 de relación, con 2-MF destilado y los resultados previos a la contaminación. La **Figura 42** contiene los resultados de 10Cu y W220 con una relación de 0.125 y resultados contaminados y la **Figura 43** contiene los resultados de W220 con MTHF y 2-MF previos a la contaminación con una relación de 0.25.

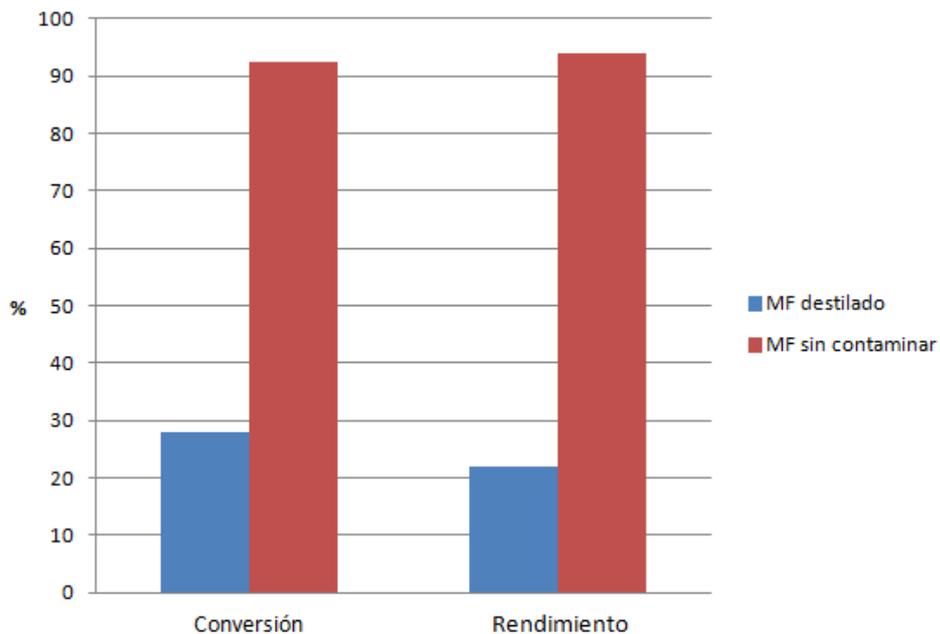


Figura 41. 10Cu con 0.25 de relación

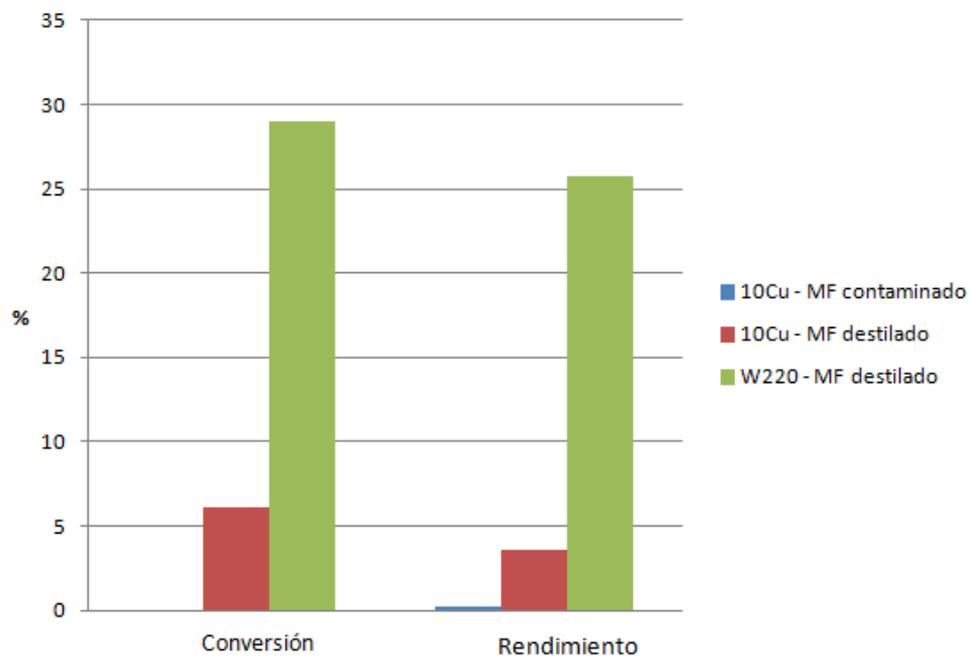
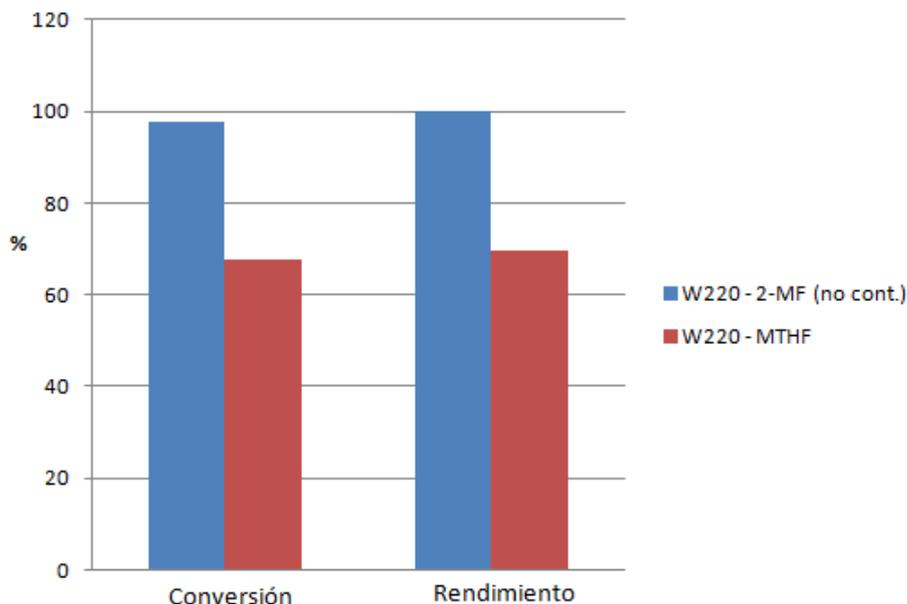


Figura 42. 0,125 de relación, comparación entre 2-MF



**Figura 43. W220, relación 0,25; 2-MF no contaminado y MTHF**

Como puede apreciarse en la **Figura 41**, el efecto de destilar, pese a que soluciona el problema de la contaminación, implica en una severa bajada de conversión y rendimiento, bajando del 92% y del 93% respectivamente al 28% y 22% respectivamente. Pese a que los resultados con el disolvente destilado no sean de cero conversión y cero rendimiento, dicha bajada conlleva que al destilar no solamente se separa el contaminante, sino también algo más que propicia la reacción. Dicho efecto también puede advertirse en la **Figura 43**, que pese a no ser tan brusca la bajada, los resultados son claramente diferenciables, bajando del 97% y 100% en conversión y rendimiento respectivamente al 67% y 69% respectivamente. Por tanto, puede establecerse que algún compuesto dentro del 2-MF propicia la reacción.

Tras analizar en el espectrómetro de masas, el 2-MF destilado no presentaba el estabilizante BTH. Por tanto, se presenta la hipótesis de un efecto favorable del BHT sobre la reacción de hidrogenación del FUR a FOL.

En cuanto a la comparación de catalizadores, se puede observar que el W220 es mucho más activo que el 10Cu, como puede verse en los casos de las **Figuras 42 y**

43. Como se aprecia, el W220 mantiene los resultados más activos, con un 28% de conversión y 22% de rendimiento, mientras que el 10Cu tiene 6% de conversión y 4% de rendimiento. Por tanto, teniendo en cuenta la hipótesis anterior, se llega a la conclusión que el W220 es más estable con respecto al disolvente, es decir, no depende del efecto del estabilizante para poder llevar a cabo la reacción. Esto puede verse con claridad comparando además las **Figuras 41 y 42**, que se ve cómo el W220, teniendo la mitad de catalizador, obtiene resultados del orden que el 10Cu.

Por tanto, se llega a la siguiente conclusión: El contaminante era un dímero del 2-MF. Al tratar de separarlo del disolvente, se separa también el BHT, el estabilizante del disolvente. Pese a que la conversión con el disolvente destilado aumenta con respecto al contaminado, la ausencia de BHT provoca que no haya tanta conversión. El 10Cu sufre una bajada drástica, pero el catalizador comercial W220 conserva unos resultados más estables, y por tanto, se deduce que el W220 depende menos de la presencia del BHT, siendo por tanto más estable.

## 3. ASPECTOS ECONÓMICOS

### 3.1. PRESUPUESTO

Este apartado tratará sobre el coste previsto del proyecto atendiendo a las tareas teniendo la planificación como base para los cálculos. Además, se desglosará dicho coste, para poder analizar qué parte es la más costosa sobre el precio final.

#### **3.1.1. Horas Internas**

Las horas internas se calculan teniendo en cuenta tres costes: el que conlleva tener un alumno en las instalaciones; el coste del profesor, tanto por su salario como por oportunidad al no dedicarse a otros proyectos cuando ayuda al alumno; y el coste del técnico de laboratorio al hacer el mantenimiento del instrumental. Esto puede verse en la **Tabla 27**.

Trabajador	Coste horario (€/h)	Días	Horas (h)	Coste total (€)
Profesor	50	40	320	16000
Técnico laboratorio	25	15	120	3000
Estudiante	10	70	560	5600
Subtotal				24.600 €

Tabla 27. Coste por horas internas

#### **3.1.2. Amortizaciones**

En este apartado se incluye el coste de amortización de los equipos utilizados. Es importante destacar que para el cómputo de horas se utilizan los tiempos de la planificación, considerando que se trabaja a 8 horas por día durante 200 días anuales. De esta forma, se presenta en la **Tabla 28** los gastos que se incurren.

Equipos	Unidades (u.)	Coste unitario (€/u.)	Coste total (€)	Vida útil(años)	Coste diario (€/día)	Uso(días)	Amortización (€)
GC-FID	1	60.000,00	60.000,00	20	15,00	8	120,00
Campana de extracción	1	6.000,00	6.000,00	20	1,50	6	9,00
Estación de presurización	1	750	750,00	10	0,38	6	2,25
Rota vapor	1	2.150,00	2.150,00	10	1,08	5	5,38
Ordenador	1	600	600,00	8	0,38	48	18,00
Reactores	4	5.000,00	20.000,00	10	10,00	12	120,00
Balanza	1	750	750,00	5	0,75	12	9,00
Hornos	3	2.000,00	6.000,00	10	3,00	20	60,00
Placas calefactoras	4	600	2.400,00	10	1,20	6	7,20
Cierra viales	1	70	70,00	5	0,07	6	0,42
SUBTOTAL							351,25

Tabla 28. Costes por amortización

### 3.1.3. Gastos

En gastos se incluyen todos los costes debido al uso de material exclusivo del proyecto o no reutilizable, como compuestos y materias primas. Estos, una vez agotados, no tienen valor residual. En la **Tabla 29** puede verse la partida de amortizaciones.

Concepto	Coste unitario (€/u)	Unidades (u.)	Coste total (€)
Guantes	45	1	45
Pipetas	30	1	30
Viales	10	2	20
Tapones de viales	13	2	26
Balón de destilación	15	1	15
Vasos de precipitados	5	5	25
Filtros	28	1	28
MTHF (1L)	175	1	175
2-MF (500 mL)	24	1	24
FUR (500mL)	35	1	35
2- Propanol (1L)	50	1	50
1-Pentanol (1mL)	40	1	40
FOL (50g)	20	1	20
THFA (5g)	30	1	30
THF (100mL)	70	1	70
Acetona	21	2	42
1-5 pentanodiol (5mL)	100	1	100
Furano (5mL)	17	1	17
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	35	1	35
Gamma - Alúmina	32	1	32
Bombona Hidrogeno	100	1	100
Bombona Helio	150	1	150
Bombona nitrógeno	150	1	150
<b>SUBTOTAL</b>			<b>1259</b>

Tabla 29. Costes por gastos

### 3.1.4. Subcontrataciones

Todo el proyecto se ha llevado a cabo en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería de Bilbao, sin necesidad del uso de instrumental externo que deba ser subcontratado. En efecto, no se incluye esa partida.

### 3.1.5. Costes porcentuales

Además, para el cómputo final, se incluyen gastos porcentuales que doten de seguridad al proyecto. Entre ellos, se hallan:

- Indirectos: Los costes indirectos son costes no imputables a ningún proyecto. Estos costes incluyen el coste de iluminación, el agua corriente y el personal de seguridad, entre muchos otros.
- Imprevistos: Estos costes se incluyen para poder tener en cuenta aquellos imprevistos no tenidos en cuenta a lo largo del proyecto. Su valor es un reflejo claro de la incertidumbre del proyecto.
- Financieros: Se incluyen también aquellos costes que se deban a la planificación de los gastos, o su propia gestión, tanto elaborando los presupuestos y descargo de gastos como la gestión de contabilidad del proyecto.

Dicho esto, en la **Tabla 30** se incluyen estos gastos.

Indirectos	7%
Imprevistos	15%
Financieros	5%

Tabla 30. Costes porcentuales

### 3.1.6. Costes totales

En este apartado se unen todas las partidas en la **Tabla 31** a fin de poder comprender la dimensión del proyecto. Además, se incluye una columna extra que indica el porcentaje de cada coste al coste total, y se hará un breve comentario de los mayores costes del proyecto.



			UNIDADES	NºUNIDADES	COSTE UNITARIO	COSTE	% del total
Horas Internas	Profesor		H	320	50,00 €	16.000,00 €	47,27%
	Técnico Laboratorio		H	120	25,00 €	3.000,00 €	8,86%
	Alumno		H	560	10,00 €	5.600,00 €	16,54%
							0,00%
Amortizaciones	GC-FID		días	8	15,00 €	120,00 €	0,35%
	Campana de extracción		días	6	1,50 €	9,00 €	0,03%
	Estación de presurización		días	6	0,38 €	2,25 €	0,01%
	Rota vapor		días	5	1,08 €	5,38 €	0,02%
	Ordenador		días	48	0,38 €	18,00 €	0,05%
	Reactores		días	12	10,00 €	120,00 €	0,35%
	Balanza		días	12	0,75 €	9,00 €	0,03%
	Hornos		días	20	3,00 €	60,00 €	0,18%
	Placas calefactoras		días	6	1,20 €	7,20 €	0,02%
Cierra viales		días	6	0,07 €	0,42 €	0,00%	
							0,00%
Gastos	Guantes		Nº	1	45,00 €	45,00 €	0,13%
	Pipetas		Nº	1	30,00 €	30,00 €	0,09%
	Viales		Nº	2	10,00 €	20,00 €	0,06%
	Tapones de viales		Nº	2	13,00 €	26,00 €	0,08%
	Balón de destilación		Nº	1	15,00 €	15,00 €	0,04%
	Vasos de precipitados		Nº	5	5,00 €	25,00 €	0,07%
	Filtros		Nº	1	28,00 €	28,00 €	0,08%
	MTHF (1L)		Nº	1	175,00 €	175,00 €	0,52%
	2-MF (500 mL)		Nº	1	24,00 €	24,00 €	0,07%
	FUR (500mL)		Nº	1	35,00 €	35,00 €	0,10%
	2- Propanol (1L)		Nº	1	50,00 €	50,00 €	0,15%
	1-Pentanol (1mL)		Nº	1	40,00 €	40,00 €	0,12%
	FOL (50g)		Nº	1	20,00 €	20,00 €	0,06%
	THFA (5g)		Nº	1	30,00 €	30,00 €	0,09%
	Isooctano (1L)		Nº	1	75,00 €	75,00 €	0,22%
	Acetona		Nº	2	21,00 €	42,00 €	0,12%
	1-5 pentanodiol (5mL)		Nº	1	100,00 €	100,00 €	0,30%
	Cu(NO3)2·2,5H2O		Nº	1	35,00 €	35,00 €	0,10%
	Gamma - Alúmina		Nº	1	32,00 €	32,00 €	0,09%
	Bombona Hidrogeno		Nº	1	100,00 €	100,00 €	0,30%
Bombona Helio		Nº	1	150,00 €	150,00 €	0,44%	
Bombona nitrógeno		Nº	1	150,00 €	150,00 €	0,44%	
Subtotal 1						26.198,25 €	
	Indirectos			7,00%		1.833,88 €	5,42%
Subtotal 2						28.032,12 €	
	Imprevistos			15,00%		4.204,82 €	12,42%
Subtotal 3						32.236,94 €	
	Financieros			5,00%		1.611,85 €	4,76%
Total						33.848,79 €	

Tabla 31. Costes totales

Los costes totales ascienden de esta forma a en torno a 34000€. Es claramente visible que tanto el uso de equipo, en las amortizaciones, como los gastos, no suponen una gran carga económica, siendo los reactores y las bombonas de hidrógeno y helio lo más costoso.

Queda pues patente que son las horas internas lo que más inversión requiere, siendo las horas del profesor lo más costoso, ascendiendo a en torno al 50% del coste total. Por tanto, resulta evidente que cuando se realice el proyecto la presencia del profesor debe limitarse al mínimo con tal de reducir las horas.

No obstante, el mero hecho de que un alumno esté en el laboratorio supone el 16% de los gastos totales. Estos gastos engloban el seguro y las licencias que habilitan al departamento a que un alumno lleve a cabo dichas prácticas.

Como puede verse, los imprevistos suponen el 12% del coste total. Esto se justifica con la naturaleza del proyecto: un proyecto innovador que estudia una idea hasta el momento no estudiada, en fase líquida además, que está aún en vías de desarrollo. Por tanto, pese a que pueda parecer un gran coste, conociendo la naturaleza del proyecto y la incertidumbre que conlleva, puede decirse que no es elevado.

Por otro lado, las horas del técnico de laboratorio y los gastos financieros suman entre los dos un 12%, y por tanto, pese a que la suma es alta, por individual no es elevado, comparándolo con el coste total del proyecto.

## **3.2. ESTUDIO PREVIO DE VIABILIDAD TECNO-ECONÓMICA**

En este texto, se ha estudiado la producción actual de FUR y FOL en el apartado 1.2. y 1.4.1. Habiendo explicitado desde la Introducción (apartado 1.1.) que las decisiones adoptadas en el proyecto repercutirían tanto en las etapas anteriores y posteriores a la reacción, este apartado estudia la viabilidad tecno-económica de propuestas para esas etapas para poder dar respuesta a las repercusiones, y la viabilidad de la selección de condiciones (véase el apartado 2.4.).

Por tanto, antes de comentar la viabilidad, conviene entender cuáles son dichas repercusiones. Las consecuencias al diseño especificado están directamente relacionadas a los parámetros especificados con anterioridad en el apartado 1.8.1. donde se seleccionaban, entre otros, el disolvente (2-MF), y el catalizador (basados en cobre).

De estos dos parámetros, el disolvente 2-MF es el que más consecuencias conlleva, pues tras la reacción debe poder simplificar el proceso de purificación del FOL. No obstante, si se recuerda el apartado 1.2., el FUR se obtiene en disolución acuosa. Por tanto, se ha de encontrar una manera sencilla y eficiente de poder extraer el FUR del agua para disolverlo en 2-MF.

Por ello, se divide este apartado en tres sub-apartados: (i) Extracción de FUR de su disolución acuosa, (ii) Reacción y (iii) Separación de FUR del 2-MF.

### **3.2.1. Extracción de FUR de su disolución acuosa**

Como se comentó en el apartado 1.8.1.3., el FOL a altas temperaturas en medios ácidos, a los que es especialmente sensible, resinifica. Como el agua es autoionizante, y a altas temperaturas tiende a esta autoionización [31], resulta evidente la importancia capital de esta operación.

En la producción de fase gas, se usa una doble destilación de la mezcla FUR/agua para poder dotar al FUR de alta pureza[32]. Dicha doble destilación es necesaria al aceótropo que aparece en el diagrama de fases, impidiendo que con una sola destilación se

alcancen altas purezas. De forma que se desea una expresión que sea capaz de relacionar las presiones de vapor de dos compuestos en una mezcla parcialmente miscible. Esta expresión es la Volatilidad Relativa, designada con  $\alpha_{1,2}$ , donde “2” designa el disolvente y “1” el soluto. La expresión tiene la siguiente forma

$$\alpha_{1,2} = (P_1^{\text{sat}} \cdot \gamma_1) / (P_2^{\text{sat}} \cdot \gamma_2) \quad (5)$$

$\gamma_i$  = coeficiente de actividad del compuesto “i”

$P_i^{\text{sat}}$  = Presión de vapor del compuesto “i”

Los coeficientes de actividad se pueden calcular mediante el método “Non-Random Two-Liquid Model”, abreviado a “NRTL model” en condiciones estándar de presión y temperatura[33].

Esta doble destilación conlleva un precio de FUR que oscila entre los 2,1 y 1,2 dólares el litro[31]. Resulta obvio que este alto precio puede ser ampliamente reducido si se hallara un proceso de separación que evite el excesivo consumo energético de una doble destilación.

No obstante, en caso de usar 2-MF, al ser las moléculas de FUR tan parecidas, puede considerarse una mezcla ideal, con coeficientes de actividad  $\gamma$  semejantes a uno. Por tanto, realizando un sencillo cálculo con las presiones de vapor a 120°C, se obtiene el siguiente resultado (ver **Tabla 32**):

Temp (K)	$P_{\text{vap}}$ 2-MF (bar)	$P_{\text{vap}}$ FUR (bar)	$\alpha$ [-]
393	5	0,29	0,058

Tabla 32. Presiones de vapor y volatilidad relativa [34]

Los investigadores de la UPV/EHU Iñaki Gandarias *et al.* diseñaron un proceso de separación líquido-líquido en el cual se aprovechan las insolubilidad de su disolvente (MTHF) en agua para lograr la separación de una forma más económica [31]. El FUR puede ser extraído por su alta solubilidad en MTHF [35], a la par que, al ser el MTHF insoluble en agua, se extraía de su disolución acuosa para poder pasar directamente a una posterior reacción. La planta completa puede ser vista en la **Figura 44**.

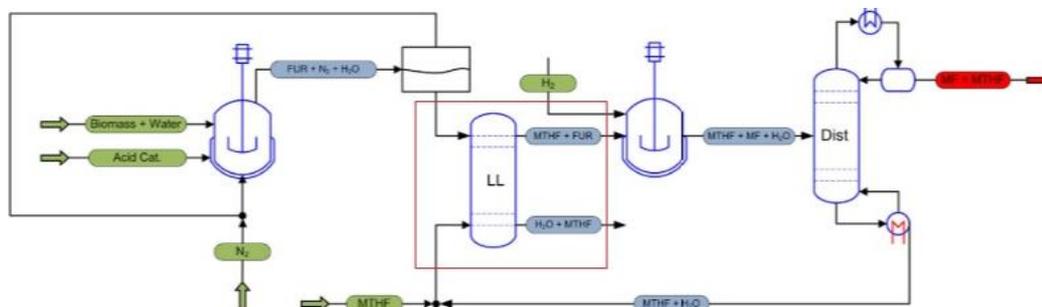


Figura 44. Producción de 2-MF desde biomasa lignocelulósica [31]

Para relacionar la solubilidad del FUR en agua y en MTHF, se define un factor  $K_D$  llamado “factor de distribución” que relaciona las concentraciones de FUR en agua y el disolvente deseado, a fin de entender cómo un compuesto se reparte entre agua y el disolvente. La expresión aplicada para este proyecto es:

$$K_D = C_{\text{FUR}}^{\text{Disolvente}} / C_{\text{FUR}}^{\text{Agua}} \quad (6)$$

Por tanto, se busca implementar esta separación líquido-líquido en este proyecto, pues, al igual que el MTHF, el 2-MF es insoluble en agua. Para ello, antes se debe determinar  $K_D$ . Este factor se determina introduciendo una cantidad conocida de 2-MF a una mezcla conocida de FUR/agua, y tomando una muestra del 2-MF. De esta forma, se determina la concentración del FUR en 2-MF, como todas las masas son conocidas, se pueden determina todas las concentraciones.

De esta forma, se expresa en la **Tabla 33** los factores de distribución de FUR en 2-MF. A fin de que se pueda realizar una comparación eficaz, también se incluyen del FUR en otros compuestos.

Disolventes\KD	1	2	3
2-MF	7,3	6,7	6,9
MTHF	7,2	6,8	7,6
2,5-Dimetil furano (DMF)	4,7	4,9	5,1
Tolueno (TOL)	4,9	4,3	4,6

Tabla 33. Factores de distribución del FUR en diferentes disolventes

De los cuatro disolventes expuestos, el MTHF es el que mayor factor de distribución tiene, y por tanto, es el que más FUR extrae de la solución acuosa. No obstante, como es patente en la tabla, el 2-MF es muy cercano, y con una distribución menos dispersa, y por tanto, es muy adecuado para su uso.

De esta forma, mediante un separador líquido-líquido, se reducen los costes energéticos derivados de una doble destilación, siendo viable debido los factores nombrados anteriormente. El esquema de la producción de FUR, modificando la producción propuesta por Iñaki Gandarias *et al.* puede verse en la **Figura 45**.

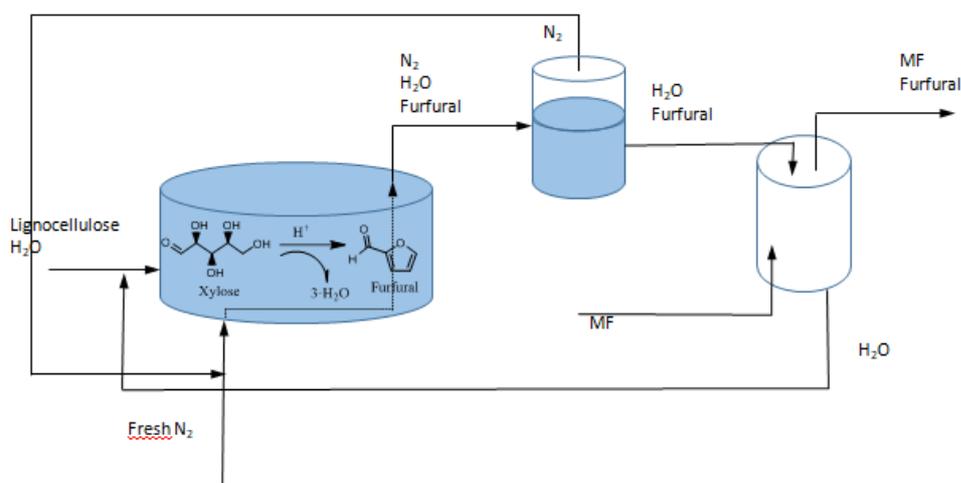


Figura 45. Producción propuesta de FUR

### 3.2.2. Viabilidad de la reacción

A continuación se realizará el estudio de la viabilidad de la reacción, teniendo en cuenta los resultados obtenidos (ver apartado 2.4.).

Para el estudio de la viabilidad de la reacción, se estudian los diferentes factores seleccionados. De entre todos los factores, el más importante es el catalizador empleado, pues es el que hace posible la reacción.

Es importante tener en cuenta que este proceso está destinado a la producción industrial y, por tanto, debe reunir ciertos requisitos para que sean viables. Estos requisitos se recogen en el artículo de Jean-Paul Lange [36], en el que se especifica que, para que un catalizador sea industrialmente viable, tiene que reunir varios criterios, entre los que se encuentran actividad y selectividad

Por lo general, los catalizadores trabajan al 70% de selectividad, con una producción de entre 0,2 y 1000 toneladas de producto por tonelada de catalizador por hora.

En los experimentos de 10Cu y W220, a 0,25 de relación catalizador/reactivo con 4 horas de reacción, se formaban 0,5 gramos de FOL con 0,125 gramos de catalizador, obteniendo de esta manera 1 tonelada de producto por tonelada de catalizador por hora. De esta forma, se confirma que en cuanto a la actividad es correcto.

La condición de la selectividad, observando el rendimiento de las reacciones, queda patente que es superior al 70%.

Además, recordando el apartado 2.4.5.1., pese a que el rendimiento no era tan alto como con el FUR puro, que la bajada sea tan baja como lo era (del 100% al 87,5%) permite concluir que la reacción con FUR real es perfectamente viable, dotando a esta reacción de una perspectiva industrial de enorme importancia, pues es prueba de que se puede producir FOL a partir de biomasa en una única planta.

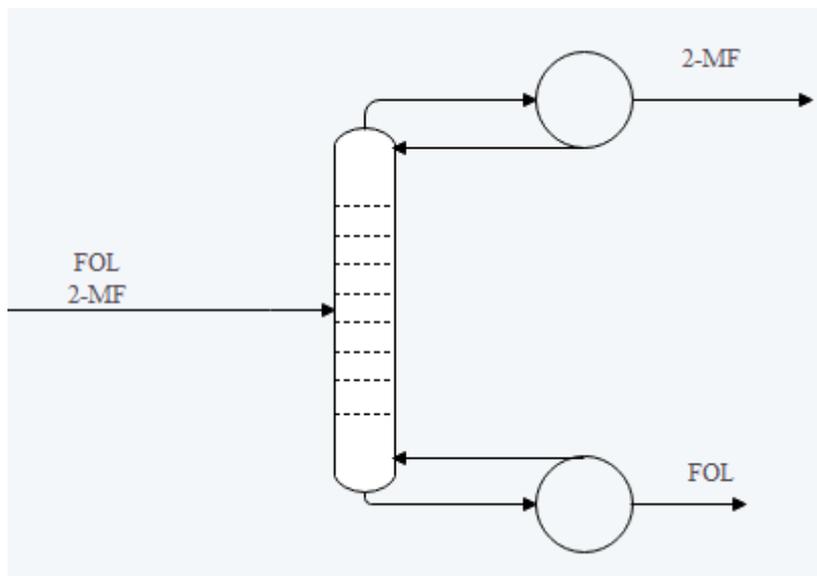
No obstante, no se puede pasar por alto el hecho que el estudio de la contaminación deja patente: Pese a ser muy eficiente, la estabilidad del catalizador, y por tanto la de la reacción en general, es muy precaria. La sola existencia de un contaminante provocó una caída abrupta en el rendimiento de la reacción. Además, el contaminante, no era uno inverosímil. Era un dímero del disolvente, que además, sabiendo que en este proyecto se plantea hacer pasar al 2-MF por diferentes temperaturas y compuestos como el agua, hace posible la aparición de dichos dímeros, poniendo en riesgo la reacción.

Por tanto, puede concluirse que la reacción es teóricamente posible, y que gracias a los experimentos del FUR real queda más que patente que la reacción tiene grandes posibilidades de ser industrialmente viable. No obstante, debido a la baja estabilidad del catalizador, pese que se han dado grandes pasos hacia la meta de la viabilidad industrial, **la reacción aún no puede considerarse industrialmente viable**. Sin embargo, en cuanto pueda ser solventado dicho factor la reacción estará enormemente cerca de ser directamente aplicable a la industria.

### 3.2.3. Extracción de FOL

Tras la reacción, el efluente es FOL disuelto en 2-MF, el disolvente, y para poder vender FOL en mercado, dicho efluente ha de ser separado, purificando el FOL. Claramente, como ha pasado en el apartado 3.2.1., se ha de pensar en procesos de separación que sean eficaces y eficientes.

La forma más sencilla y eficaz de separar dos compuestos es aprovechar las diferencias de volatilidades en una destilación. De esta forma, el compuesto más volátil separado del compuesto más pesado, en fase gas y en fase líquida respectivamente. Un esquema de este proceso puede verse en la **Figura 46**.



**Figura 46. Esquema de separación FOL/2-MF**

Como la volatilidad relativa, tal y como se explicaba en el apartado 3.2.1., es lo suficientemente alta, puede llevarse a cabo la extracción mediante una sola destilación, pues a 1 bar de presión el 2-MF hierve a 67°C y el FOL a 170°C, mostrándose de esta forma la diferencia en volatilidades.

Siendo una sola destilación barata y eficaz debido a tal diferencia en volatilidades, puede deducirse que este proceso de separación es muy viable y muy económico.

### 3.2.4. Esquema de producción final

Teniendo en cuenta las tres viabilidades anteriores, se presenta a continuación en un esquema de producción de FOL posible (ver **Figura 47**). En él se pueden ver la etapa inicial, donde se separa el FUR del agua mediante 2-MF para después pasar al reactor donde se produce el FOL. Por último, se ve la separación del FOL del 2-MF, pudiendo este último ser reutilizado para la separación del FUR del agua.

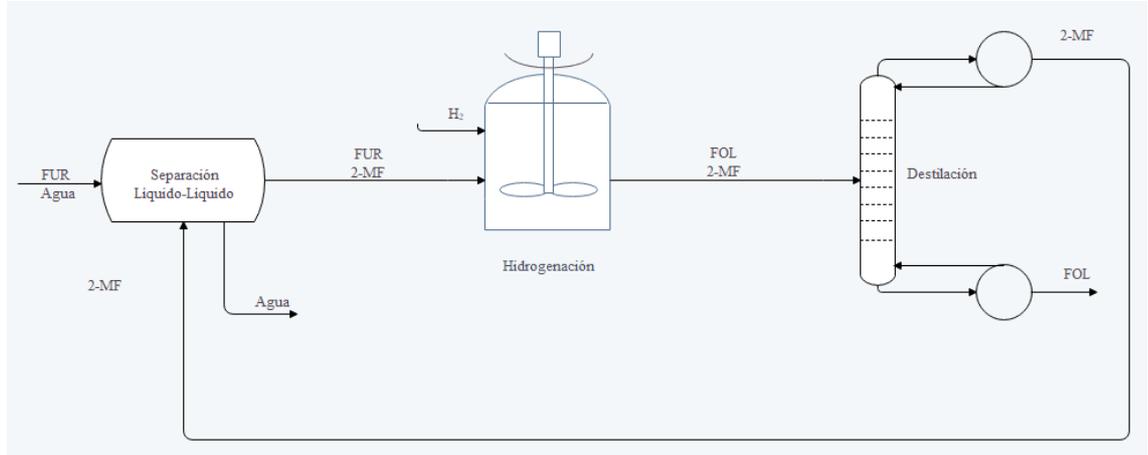


Figura 47. Esquema de producción final

## **4. PROPUESTAS**

En este apartado se propondrán acciones para dar continuidad a la investigación y poder realizar avances en los temas que quedaron pendientes en este documento. De esta manera, a largo plazo, este método de producción podrá ser industrialmente viable.

Antes de comenzar, hay que identificar aquello que quedó pendiente en este proyecto. En este proyecto, quedó aún pendiente la manera de afrontar la presencia de impurezas en la alimentación de 2-MF. Además, no se estudió la desactivación del catalizador, siendo un factor muy importante para la estabilidad y la viabilidad tecnológica de dicho catalizador.

### **4.1. PRESENCIA DE IMPUREZAS EN LA ALIMENTACIÓN**

Comenzando por la presencia de impurezas en la alimentación, hay que analizar qué es lo que la presencia del dímero provoca en la reacción. El hecho de que el dímero esté presente en el medio de reacción provoca un descenso abrupto en la actividad del catalizador. No obstante, hay que analizar si este descenso es debido a que el dímero obstruye los centros activos del catalizador o si, pese a que el dímero y catalizador no interaccionen, el dímero tiene el efecto de un catalizador homogéneo, haciendo que la reacción deseada no tenga lugar.

Para poder analizarlo, se proponen una serie de experimentos similares a los ya realizados y que no necesitan de equipo extra. Estos experimentos se basan en el estudio de la actividad del catalizador mediante el uso repetido de los catalizadores.

Lo primero sería llevar a cabo la reacción en condiciones de contaminación, para que el dímero pueda obstruir los centros activos. Después, se llevaría a cabo la recuperación del catalizador, extrayéndolo de la mezcla final. Después, y tras una etapa de secado, se preparan de nuevo los reactores en condiciones de no contaminación, para de

esta forma poder determinar el grado de obstrucción de los centros activos. Si el catalizador no es activo, quiere decir que sus centros activos están obstruidos. En caso de que el catalizador consiga un comportamiento similar a cuando no hay contaminación, puede concluirse que el dímero funciona como catalizador homogéneo, y por tanto no es necesario ningún tratamiento al catalizador.

Después, podrían estudiarse otros disolventes que puedan disolver dichos dímeros, o que simplemente no aparezcan. En estos términos, el MTHF es muy apropiado pues es insoluble en agua y altamente volátil, permitiendo cumplir con las condiciones de la viabilidad tecno-económica.

## **4.2. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR**

En este apartado se estudia la estabilidad del catalizador, la cual determinará cómo de duradero es en el medio de reacción, si pasados ciertos usos sigue siendo útil o si es necesario reemplazarlo, bien pueda recuperarse su actividad o no.

De nuevo, se emplean procedimientos sencillos y de alto parecido con los ya empleados. Se realizará una prueba en condiciones normales, y después se recuperará el catalizador para que pase por una etapa de secado. Después, se repite la reacción, y se analiza dicha muestra, para ver cuál es la evolución de la conversión y rendimiento. De ser estable el catalizador, no aparecerán depósitos carbonosos como los ya comentados en el apartado 1.4. y, pese a que una cierta bajada es previsible, no será abrupta.

No obstante, de ser abrupta, querría decir que los centros activos son obstruidos por depósitos carbonosos, y por tanto, ha de buscarse métodos alternativos para eliminarlos. Pese a que se podría calcinar el catalizador, hay que tener en mente la viabilidad tecno-económica y su aplicación industrial. Para calcinar se requieren 450°C, y por tanto, en su aplicación industrial, se requeriría un reactor capaz de trabajar a 120 y 450°C, además de un sistema de calentamiento por gas natural, al no ser posible calentar con vapor de agua hasta 450°C, encareciendo de esa forma este proceso.

Por tanto se plantea la posibilidad de emplear disolventes que disuelvan los centros activos, ralentizando la desactivación. De este modo, se propone el MTHF, debido a la gran actividad que el catalizador muestra.

## 5. CONCLUSIONES

El rápido consumo de materias de origen fósil plantea un futuro problema de escasez de recursos para bienes de consumo. Por tanto, se estudia la biomasa lignocelulósica como alternativa de fuente de dichas materias, mediante la hidrogenación del FUR en fase líquida mediante un catalizador heterogéneo a FOL, un compuesto de amplia aplicación, tanto industrial como doméstica.

Se propone en este documento el uso de 2-MF como disolvente, un producto de la hidrogenación de FOL, posible en esta reacción, debido a que no se ha empleado nunca con dicho fin y, al ser insoluble en agua, reduce significativamente los procesos de separación del FUR. Además, su alta volatilidad facilita en gran medida los procesos de purificación del FOL.

Dicho esto, se plantean experimentos para hallar la temperatura óptima, el contenido de cobre óptimo en el catalizador comparándolo con catalizadores comerciales, y se procede a forzar la reacción a condiciones más severas usando menos catalizador. De esta forma, se obtiene que la temperatura óptima es de **120°C, con 10% de masa de cobre** nominal, además de poder usarse el **W220** con resultados parecidos.

Además, las condiciones de reacción en fase líquida son también útiles al usar FUR obtenido desde biomasa en el laboratorio. Por tanto, queda patente la viabilidad de la reacción.

Al estudiar la reproducibilidad de los experimentos, debido a una contaminación debida a un dímero del 2-MF, no se pudieron obtener los anteriores resultados. No obstante, al separar dicho dímero mediante una destilación, el W220 mostró una mayor actividad y rendimiento, por tanto, haciéndolo el más apropiado para dicha tarea.

Al estudiar la viabilidad tecno-económica del proyecto, por tanto, se produce un significativo descenso en los costes por separación, purificación, y condiciones de reacción, además de ser viable la producción con FUR real. Sin embargo, debido a la poca estabilidad del catalizador que un dímero del 2-MF dejó al descubierto, el cual no se

descarta que pueda aparecer en el proceso de producción del FOL, este proceso aún no es industrialmente viable.

Para poder alcanzar la viabilidad, se proponen también posibles materias de estudio: la contaminación por dímeros y la estabilidad del catalizador. En ambos casos, mediante métodos sencillos y de alto parecido a los ya empleados se estudia en detalle el efecto de los dímeros y la aparición de depósitos carbonosos en los centros activos del catalizador. De esta forma, podrán encontrarse soluciones a ambos problemas, como puede ser el empleo de diferentes disolventes para evitar ambos problemas.

Debido a los grandes avances realizados en este documento en la producción de FOL en fase líquida con 2-MF como disolvente, pese a los problemas hallados, se espera que la viabilidad tecno-económica de un posible proceso industrial se logre próximamente.



## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Ullmann's Encyclopedia, "Furfural and Derivatives," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. d, no. Ref 1, pp. 335–340, 2012.
- [2] W. J. McKillip and E. Sherman, "Furan derivatives," vol. 11, pp. 499–527, 1980.
- [3] "Petroleum Refining Process," *OSHA Technical Manual*. [Online]. Available: <http://www.ilo.org/iloenc/part-xii/oil-and-natural-gas/item/384-petroleum-refining-process>.
- [4] S. Mecking, "Nature or petrochemistry? - Biologically degradable materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 9, pp. 1078–1085, 2004.
- [5] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 2, pp. 578–597, 2010.
- [6] O. C. Eneh, "A review on petroleum: Source, uses, processing, products and the environment," *J. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 2084–2091, 2011.
- [7] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering," *Chemical Reviews*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [8] H. Ohara, "Biorefinery," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 62, no. 5–6, pp. 474–477, 2003.
- [9] A. Corma, O. de la Torre, and M. Renz, "Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: catalysts and process variables," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, p. 6328, 2012.
- [10] W. H. P. F. H. Harmsen, *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*, no. September. 2010.
- [11] B. H. Wojcik, "Catalytic Hydrogenation of Furan Compounds," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, no. 2, pp. 210–216, Feb. 1948.
- [12] S. Samuel, "Catalytic production of furfuryl alcohol and catalyst therefor." Google Patents, 10-Jul-1956.
- [13] F. N. Peters, "The Furans: Fifteen Years of Progress," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 7, pp. 755–759, Jul. 1936.
- [14] J. Chen, "Preparation and use of non-chrome catalysts for Cu/Cr catalyst applications." Google Patents, 24-Sep-2002.
- [15] L. P. Matte *et al.*, "Influence of the CeO<sub>2</sub> Support on the Reduction Properties of Cu/CeO<sub>2</sub> and Ni/CeO<sub>2</sub> Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 47, pp. 26459–26470, Nov. 2015.

- [16] M. A. Jackson, M. G. White, R. T. Haasch, S. C. Peterson, and J. A. Blackburn, "Hydrogenation of furfural at the dynamic Cu surface of CuOCeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a vapor phase packed bed reactor," *Mol. Catal.*, vol. 445, pp. 124–132, 2018.
- [17] C. P. Jiménez-Gómez *et al.*, "Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts," *J. Catal.*, vol. 336, no. April, pp. 107–115, 2016.
- [18] C. P. Jiménez-Gómez *et al.*, "Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts," *Catal. Today*, vol. 279, pp. 327–338, 2017.
- [19] C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, and P. Maireles-Torres, "Selective Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol Using Cu-Based Catalysts Supported on Clay Minerals," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 15–16, pp. 1040–1053, 2017.
- [20] C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, and P. Maireles-Torres, "Nickel Phosphide/Silica Catalysts for the Gas-Phase Hydrogenation of Furfural to High-Added-Value Chemicals," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 14, pp. 2881–2889, 2017.
- [21] A. Vaccari, "Clays and catalysis: A promising future," *Appl. Clay Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 161–198, 1999.
- [22] P. Liu and J. A. Rodriguez, "Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni 2P(001) surface: The importance of ensemble effect," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 42, pp. 14871–14878, 2005.
- [23] H. Guo *et al.*, "Furfural hydrogenation over amorphous alloy catalysts prepared by different reducing agents," *BioResources*, vol. 12, no. 4, pp. 8755–8774, 2017.
- [24] W. Ouyang, A. Yopez, A. A. Romero, and R. Luque, "Towards industrial furfural conversion: Selectivity and stability of palladium and platinum catalysts under continuous flow regime," *Catal. Today*, no. May, pp. 0–1, 2017.
- [25] M. G. Dohade and P. L. Dhepe, "Efficient hydrogenation of concentrated aqueous furfural solutions into furfuryl alcohol under ambient conditions in presence of PtCo bimetallic catalyst," *Green Chem.*, vol. 19, no. 4, pp. 1144–1154, 2017.
- [26] W. Wu *et al.*, "Quantitative hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol with recyclable KF and hydrosilane at room temperature in minutes," *Catal. Commun.*, vol. 105, no. October 2017, pp. 6–10, 2018.
- [27] F. Wang and Z. Zhang, "Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol over Magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@HAP Catalyst," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 942–947, 2017.
- [28] S. A. Khromova *et al.*, "Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol over Bimetallic Ni–Cu Sol–Gel Catalyst: A Model Reaction for Conversion of Oxygenates in Pyrolysis Liquids," *Top. Catal.*, vol. 59, no. 15–16, pp. 1413–1423, 2016.
- [29] X. Yang, X. Xiang, H. Chen, H. Zheng, Y. W. Li, and Y. Zhu, "Efficient Synthesis of Furfuryl Alcohol and 2-Methylfuran from Furfural over Mineral-Derived Cu/ZnO Catalysts," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 15, pp. 3023–3030, 2017.
- [30] G. Li *et al.*, "Synthesis of high-quality diesel with furfural and 2-methylfuran from hemicellulose," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 10, pp. 1958–1966, 2012.

- [31] I. Gandarias, S. García-fernández, I. Obregón, I. Agirrezabal-telleria, and P. Luis, "Production of 2-methylfuran from biomass through an integrated biore fi nery approach," *Fuel Process. Technol.*, no. May, pp. 0–1, 2018.
- [32] J. Q. Li, "The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-products," *Chem. Eng. J.*, vol. 81, no. 1–3, pp. 338–339, 2001.
- [33] H. Renon and J. M. Pruasnitz, "Local compositions in thermodynamics excess functions for liquids mixtures," *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144, 1968.
- [34] J. B. Matthews, J. F. Sumner, and E. A. Moelwyn-Hughes, "The vapour pressures of certain liquids," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 46, pp. 797–803, 1950.
- [35] X. Li, Z. Fang, J. Luo, and T. Su, "Coproduct of Furfural and Easily Hydrolyzable Residue from Sugar Cane Bagasse in the MTHF/Aqueous Biphasic System: Influence of Acid Species, NaCl Addition, and MTHF," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, pp. 5804–5813, Oct. 2016.
- [36] J.-P. Lange, "Catalysis for biorefineries – performance criteria for industrial operation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 13, pp. 4759–4767, 2016.
- [37] Ministerio de trabajo y asuntos sociales, "NTP 432," *Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo*, 1999. .
- [38] Ministerio de trabajo y asuntos sociales, "NTP 725," *Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo*, 1999. .
- [39] Ministerio de trabajo y asuntos sociales, "NTP 550," *Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo*, 1999. .
- [40] España, "Real Decreto 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias MIE APQ-1, MIE APQ-2, MIE APQ-3, MIE APQ-4, MIE APQ-5, MIE APQ-6 y MIE APQ-7.," *Boletín Oficial del Estado*, 2001. .
- [41] M. de trabajo y seguridad Socilal, "NTP 9," *BOE*, 1982. .
- [42] ministerio de industria y Energia, "Real Decreto 1905/1995, de 24 de noviembre, por el que se aprueba el Reglamento para la distribución al por menor de carburantes y combustibles petrolíferos en instalaciones de venta al público y se desarrolla la disposición adicional primera de la Ley 34," *Boe*, 1995. .
- [43] turismo y comercio Ministerio de industria, "No Title," *BOE*, 2009. .



## **7. ANEXOS**

### **7.1. NORMATIVA APLICABLE**

#### **7.1.1. Normativa respecto trabajo en laboratorio:**

- NTP 432: Prevención del riesgo en el laboratorio. Organización y recomendaciones generales [37]
- NTP 725: Seguridad en el laboratorio: almacenamiento de productos químicos [38]
- NTP 550: Prevención de riesgos en el laboratorio: ubicación y distribución [39]

#### **7.1.2. Normativa respecto a manipulación de productos químicos**

- **Real decreto 379/2001**, de 6 de abril por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias MIE-APQ-1, MIE-APQ-2, MIE-APQ-3, MIE-APQ-4, MIE-APQ-5, MIE-APQ-6 y MIE-APQ-7. BOE núm. 112 de 10 de mayo de 2001 BOE nº 112 10-05-2001.[40]
- NTP 9: Líquidos inflamables y combustibles. Almacenamiento en recipientes móviles [41]
- **Real Decreto 1905/1995**, de 24 de noviembre, por el que se aprueba el Reglamento para la distribución al por menor de carburantes y combustibles petrolíferos en instalaciones de venta al público y se desarrolla la disposición adicional primera de la Ley 34/1992. de 22 de diciembre, de ordenación del sector petrolero. [42]

#### **7.1.3. Normativa respecto a la manipulación de equipos bajo presión**

- **Real Decreto 2006/2008**, de 12 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento de equipos a presión y sus instrucciones técnicas complementarias.[43]

## 7.2. PLANOS Y ESQUEMAS

### 7.2.1. Esquema de CG-FID

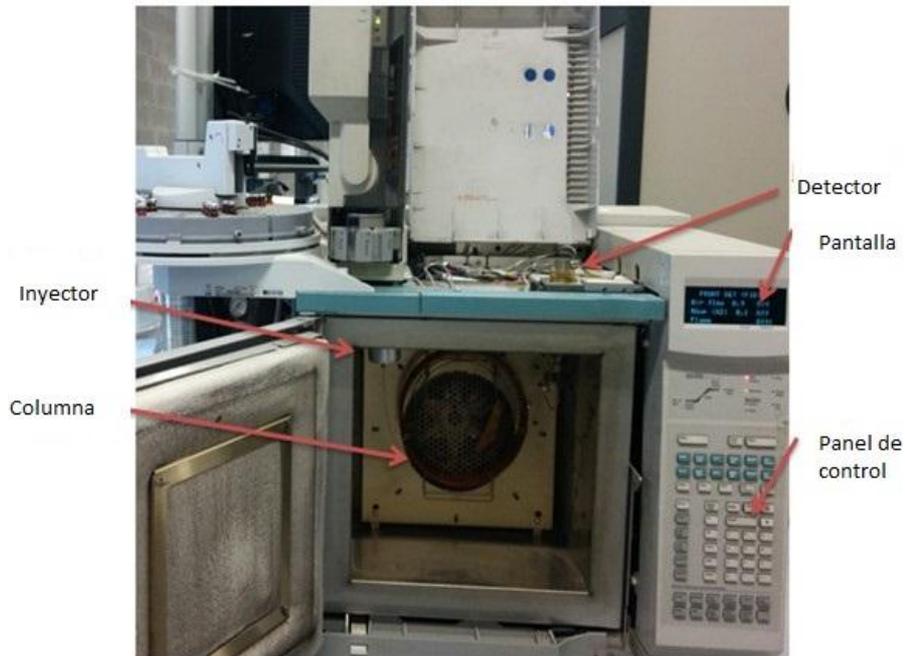


Figura 48. GC-FID

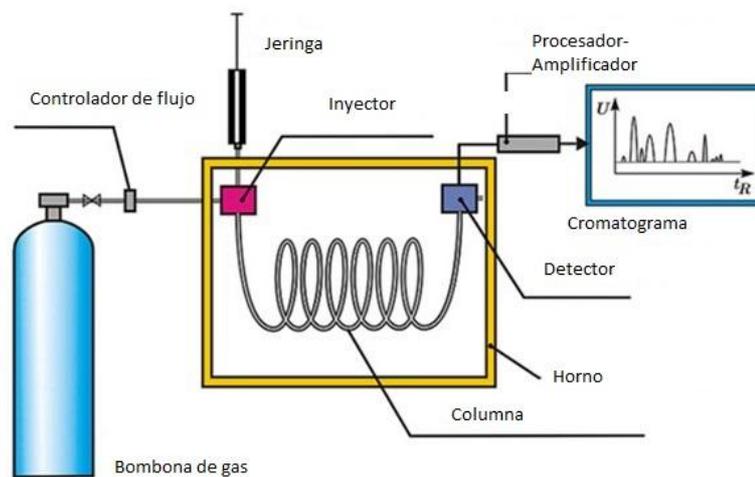


Figura 49. Esquema GC-FID