

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA ENERGÉTICA  
SOSTENIBLE

# TRABAJO FIN DE MÁSTER

## <ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN EN FASE LÍQUIDA DEL FURFURAL >



**Estudiante:** <González Gómez, Ethan>

**Director/Directora:** <Requies Martínez, Jesús>

**Curso:** <2022-2023>

**Fecha:** <Bilbao, 19, 07, 2023>

## RESUMÉN

Las elevadas cantidades de CO<sub>2</sub> emitidas a la atmósfera año tras año están acelerando el cambio climático. Se están realizando grandes esfuerzos por parte de los gobiernos y las grandes corporaciones a través de la implementación de restricciones más severas entorno a las emisiones de CO<sub>2</sub> o técnicas para la reducción de CO<sub>2</sub>, como la captura y secuestro de CO<sub>2</sub>, captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, la implementación de las energías renovables como sustituto de las energías convencionales o la obtención de productos de alto valor añadido procedentes de la biomasa. Este trabajo está basado en la producción de alcohol furfurílico a partir de la hidrogenación del furfural, un producto que tiene su origen renovable en la biomasa.

En el presente trabajo se ha estudiado la cinética de hidrogenación del furfural en fase líquida a diferentes temperaturas, concretamente, a 105, 120 y 135 °C. Para realizar dicho estudio, se ha empleado una metodología estricta. En primer lugar, se ha desarrollado el modelo cinético que describe la reacción dada entre el hidrógeno y el furfural, así como la subsecuente reacción entre el hidrogeno y el alcohol furfurílico producido.

Posteriormente, se han llevado a cabo todos los experimentos planteados al inicio del proyecto. Entre ellos, se encuentran la reducción y pasivación del catalizador para mantener el metal principal (cobre) en su estado metálico, la reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR) para comprobar a que temperaturas se reduce el catalizador, la reacción catalítica para la producción de alcohol furfurílico y la cromatografía de gases con detector de ionización por llama para realizar el análisis de las muestras.

Tras el análisis de las muestras, se ha realizado el tratamiento de los datos obtenidos calculando diferentes parámetros como las constantes cinéticas, las constantes de adsorción, las conversiones y selectividades, la variación de entalpía, la energía de activación etc.

Por último, y con la ayuda del programa *Polymath*, se ha comprobado que la premisa inicial descrita respecto al modelo cinético se cumple, y que, por ende, todo lo planteado es correcto.

## LABURPENA

Urtetik urtera atmosferara isurtzen diren CO<sub>2</sub> kantitate altuek klima-aldaketa bizkortzen dute. Ahalegin handiak egiten ari dira gobernuak eta korporazio handiak, CO<sub>2</sub> isurien inguruan murrizketa zorrotzagoak ezarriz edo CO<sub>2</sub> murrizteko teknikak ezarriz, hala nola CO<sub>2</sub> atzitzea eta bahitzea, CO<sub>2</sub> atzitzea eta biltegiatzea, energia berriztagarriak implementatzea energia konbentzionalen ordezkotako gisa edo biomasatik datozen balio erantsi handiko produktuak lortzea. Lan hau furfural-alkoholaren ekoizpenean oinarritzen da, furfuralaren hidrogenaziotik abiatuta, biomasan jatorri berriztagarria duen produktua baita.

Lan honetan, furfural likidoaren hidrogenazio-zinetika aztertu da, tenperatura desberdinetan, zehazki 105, 120 eta 135 °C-tan. Azterketa hori egiteko metodologia zorrotza erabili egin da. Lehenik eta behin, hidrogenoaren eta furfuralaren artean emandako erreakzioa deskribatzen duen eredu zinetikoa garatu da, baita hidrogenoaren eta sortutako alkohol furfuralikoaren arteko segidako erreakzioa ere.

Ondoren, proiektuaren hasieran planteatutako esperimentu guztiak gauzatu dira. Horien artean hurrengoak aurkitzen dira: katalizatzailearen murrizketa zein erredukzioa metal nagusia (kobrea) bere egoera metalikoan mantentzeko, tenperaturan programatutako erredukzioa (H<sub>2</sub>-TPR) katalizatzailea zein tenperaturatan erreduzitzen den egiaztatzeko, alkohol furfuralikoa ekoizteko erreakzio katalitikoa eta gasen kromatografia sugar bidezko ionizazio-detektatzailearekin laginak aztertzeko.

Laginak aztertu ondoren, lortutako datuen tratamendua egin da hainbat parametro kalkulatu, hala nola konstante zinetikoak, adsortzio-konstanteak, konbertsioa eta selektibitateak, entalpiaren aldaketa, aktibazio-energia, etab.

Azkenik, eta kanpoko programa baten laguntzarekin, egiaztatu da eredu zinetikoari buruz deskribatutako hasierako premisa betetzen dela, eta, beraz, planteatutako guztia zuzena dela.

## SUMMARY

High amounts of CO<sub>2</sub> emitted into the atmosphere year after year are accelerating climate change. Great efforts are being made by governments and large corporations through the implementation of stricter restrictions on CO<sub>2</sub> emissions or techniques for reducing CO<sub>2</sub>, such as CO<sub>2</sub> capture and sequestration, CO<sub>2</sub> capture and storage, the implementation of renewable energy as a substitute for conventional energy or the production of high value-added products from biomass. This work is based on the production of furfuryl alcohol from the furfural hydrogenation, a product that has its renewable origin in biomass.

In the present work, the kinetics of hydrogenation of furfural in liquid phase at different temperatures has been studied, specifically at 105, 120 and 135 °C. A strict methodology has been used to conduct such a study. First, the kinetic model describing the reaction between hydrogen and furfural has been developed, as well as the subsequent reaction between hydrogen and produced furfuryl alcohol.

Subsequently, all the experiments proposed at the beginning of the project were carried out. Among them, are the reduction and passivation of the catalyst to keep the main metal (copper) in its metallic state, the reduction to programmed temperature (H<sub>2</sub>-TPR) to check at which temperatures the catalyst is reduced, the catalytic reaction to produce furfuryl alcohol and the gas chromatography with flame ionisation detector for the analysis of the samples.

After the analysis of the samples, the data obtained were processed by calculating different parameters such as kinetic constants, adsorption constants, conversions and selectivities, enthalpy variation, activation energy, etc.

Finally, and with the help of an external program, it has been proven that the initial premise described regarding the kinetic model is fulfilled, and that, therefore, everything raised is correct.

## ÍNDICE

<b>1. MEMORIA .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Contexto energético actual .....	1
1.1.2. La industria del plástico .....	2
1.1.3. Biomasa.....	6
1.1.4. Producción de alcohol furfurílico a partir del furfural .....	10
<b>1.2. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO.....</b>	<b>17</b>
<b>1.3. BENEFICIOS DEL PROYECTO.....</b>	<b>18</b>
1.3.1. Descarbonización .....	18
1.3.2. Productos de alto valor añadido .....	18
<b>1.4. ANÁLISIS DE RIESGOS .....</b>	<b>20</b>
1.4.1. Descripción de riesgos .....	20
1.4.2. Matriz probabilidad-impacto.....	21
1.4.2. Plan de contingencia.....	22
<b>2. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO .....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. DESCRIPCIÓN DE TAREAS, FASES, EQUIPOS O PROCEDIMIENTO</b>	<b>24</b>
2.1.1. Materiales y reactivos.....	24
2.1.2. Etapas de una reacción .....	24
2.1.3. Preparación del catalizador .....	26
2.1.4. Reducción a temperatura programada (H <sub>2</sub> -TPR) .....	27
2.1.5. Reacción catalítica.....	30
2.1.6. Análisis de los resultados .....	33
<b>2.2. DIAGRAMA DE GANTT .....</b>	<b>36</b>
2.2.1. Planteamiento del proyecto .....	36
2.2.2. Búsqueda bibliográfica.....	36
2.2.3. Desarrollo del modelo cinético .....	36
2.2.4. Reducción del catalizador .....	36
2.2.5. Reacción catalítica.....	36
2.2.6. Análisis de los resultados .....	37
2.2.7. Tratamiento de datos .....	37
2.2.8. Redacción del TFM.....	37
<b>2.3. CÁLCULOS/ALGORITMOS .....</b>	<b>39</b>
2.3.1. Cálculo de la conversión y de la selectividad .....	39
2.3.2. Cálculo de las velocidades de reacción .....	40

2.3.3. Cálculo de las constantes cinéticas y de adsorción .....	42
2.3.4. Cálculo de la activación de energía y la variación de entalpía.....	43
2.3.5. Verificación del modelo cinético .....	44
<b>2.4. DESCRIPCIÓN / ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....</b>	<b>46</b>
2.4.1. Modelo cinético.....	46
2.4.2. Pasivación del catalizador .....	50
2.4.3. Reducción a temperatura programada.....	53
2.4.4. Resultados de la calibración.....	54
2.4.5. Análisis de la conversión y selectividad .....	56
2.4.6. Resultado de los cálculos de las constantes cinéticas/adsorción.....	58
2.4.7. Cálculo de la activación de energía y la variación de la entalpía.....	58
2.4.8. Validación del modelo cinético.....	59
<b>3. ASPECTOS ECONÓMICOS.....</b>	<b>62</b>
<b>3.1. DESCRIPCIÓN DEL PRESUPUESTO .....</b>	<b>62</b>
3.1.1. Costes de formación del alumnado .....	62
3.1.2. Costes de los reactivos .....	62
3.1.3. Costes de los materiales .....	62
3.1.3. Amortización.....	63
3.1.4. Costes totales.....	64
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>65</b>
<b>5. NOMENCLATURA .....</b>	<b>66</b>
<b>4.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS .....</b>	<b>66</b>
<b>4.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS .....</b>	<b>67</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>68</b>

## ÍNDICE TABLAS

<b>Tabla 1.-</b> Matriz probabilidad-impacto.....	21
<b>Tabla 2.-</b> Diagrama de Gantt. ....	38
<b>Tabla 3.-</b> Parámetros iniciales. ....	42
<b>Tabla 4.-</b> Parámetros o ecuaciones a definir para la validación del modelo cítico.....	44
<b>Tabla 5.-</b> Valores de conversión a distintas temperaturas. ....	57
<b>Tabla 6.-</b> Valores de selectividad a distintas temperaturas. ....	57
<b>Tabla 7.-</b> Valores de las constantes cinéticas y de adsorción a diferentes temperaturas. .....	58
<b>Tabla 8.-</b> Valores de la activación de energía y la variación de entalpia.....	58
<b>Tabla 9.-</b> Costes de formación del alumnado. ....	62
<b>Tabla 10.-</b> Costes de los reactivos. ....	62
<b>Tabla 11.-</b> Costes de los materiales. ....	62
<b>Tabla 12.-</b> Amortización de los equipos. ....	63
<b>Tabla 13.-</b> Costes totales.....	64

## ÍNDICE FIGURAS

<b>Figura 1.-</b> La concentración de CO <sub>2</sub> en 2015 y la tasa de crecimiento anual de la concentración de CO <sub>2</sub> , 2015-2100, bajo diferentes escenarios SSP-RCP. ....	1
<b>Figura 2.-</b> Estructuras básicas de los polímeros. ....	3
<b>Figura 3.-</b> Producción de los polímeros desde el año 1950 hasta el 2018. ....	4
<b>Figura 4.-</b> Clasificación de biopolímeros según su procedencia ....	5
<b>Figura 5.-</b> Orígenes de la biomasa ....	7
<b>Figura 6.-</b> Composición de la pared celular de la célula procedente de la biomasa lignocelulósica. ....	8
<b>Figura 7.-</b> Estructura de la celulosa ....	8
<b>Figura 8.-</b> Estructura de la hemicelulosa. ....	9
<b>Figura 9.-</b> Estructura de la lignina y sus precursores. ....	9
<b>Figura 10.-</b> Procesos de transformación. ....	10
<b>Figura 11.-</b> Estructura química de furfural. ....	11
<b>Figura 12.-</b> Diagrama de flujo del proceso de producción de furfural a partir de la biomasa. ....	11
<b>Figura 13.-</b> Vías de reacción del furfural. ....	13
<b>Figura 14.-</b> Cadena de reacción del furfural. ....	13
<b>Figura 15.-</b> Esquema de una planta de hidrogenación de FAL en fase líquida. ....	14
<b>Figura 16.-</b> Esquema de una planta de hidrogenación de FAL en fase gaseosa. ....	15
<b>Figuras 17.-</b> Reactivos empleados a lo largo de la reacción. ....	24
<b>Figura 18.-</b> Pasos en una reacción catalítica heterogénea. ....	25
<b>Figura 19.-</b> Horno horizontal tubular. ....	26
<b>Figura 20.-</b> Condiciones del tratamiento de reducción. ....	27
<b>Figura 21.-</b> AutoChem II. ....	28
<b>Figura 22.-</b> Reactores discontinuos. ....	32
<b>Figura 23.-</b> Agua regia. ....	33
<b>Figura 24.-</b> Cromatógrafo GC-FID. ....	33
<b>Figura 25.-</b> Procedimiento del análisis en el cromatógrafo. ....	34
<b>Figura 26.-</b> Moles de furfural en función del tiempo. ....	41
<b>Figura 27.-</b> Moles de 2-metilfurano en función del tiempo. ....	41
<b>Figura 28.-</b> Parámetros a definir. ....	42
<b>Figura 29.-</b> Resultados de las constantes cinéticas y de adsorción. ....	43
<b>Figura 30.-</b> Representación de la constante cinética en función de la temperatura. ....	44
<b>Figura 31.-</b> Conversiones para catalizadores pasivados y sin pasivar. ....	51
<b>Figura 32.-</b> Conversiones para catalizadores empleados directamente y almacenados en hexano. ....	52
<b>Figura 33.-</b> Ensayos H <sub>2</sub> -TPR. ....	53
<b>Figura 34.-</b> Ensayos H <sub>2</sub> -TPR (excluyendo el ensayo solo TPR). ....	53
<b>Figura 35.-</b> Calibración del furfural. ....	54
<b>Figura 36.-</b> Calibración del alcohol furfurílico. ....	55
<b>Figura 37.-</b> Calibración del 2-metilfurano. ....	55
<b>Figura 38.-</b> Conversiones para distintas temperaturas. ....	56
<b>Figura 39.-</b> Validación del modelo cinético a 105 °C. ....	59
<b>Figura 40.-</b> Validación del modelo cinético a 120 °C. ....	60
<b>Figura 41.-</b> Validación del modelo cinético a 135 °C. ....	60



Con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de fuentes antropogénicas y evitar los efectos adversos que pudiesen llegar a ocurrir (aumento considerable de las temperaturas, derretimiento total de los casquetes polares, desastres naturales catastróficos, acidificación de los océanos...) [21], se han realizado distintas convenciones. Por un lado, se realizó la CMNUCC (La Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático), en la que se reconoció la existencia del problema del cambio climático y se estableció el objetivo de lograr la estabilización de las concentraciones de los GEI en la atmósfera con el fin de impedir interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático [20]. Por otro lado, se realizó el Acuerdo de París, en el que estableció el objetivo de limitar el calentamiento mundial por debajo de 2, preferiblemente 1,5 grados centígrados, en comparación con los niveles preindustriales [30].

Los pasos a seguir para la reducción del CO<sub>2</sub> presente en la atmósfera son, entre ellos, la captura y secuestro o captura y utilización del CO<sub>2</sub>, la sustitución de las energías provenientes de las fuentes no renovables por aquellas renovables o el aprovechamiento de la biomasa como precursor para la obtención de una gran variedad de productos. Concretamente, este trabajo estará focalizado en esta última alternativa, en el aprovechamiento de la biomasa para la obtención de un compuesto alcohólico (alcohol furfúrico) capaz de producir biopolímeros y revertir en menor o mayor medida las emisiones de gases de efecto invernadero que ocupa la industria en la producción de plásticos.

## **1.1.2. La industria del plástico**

### *1.1.2.1. Polímeros convencionales*

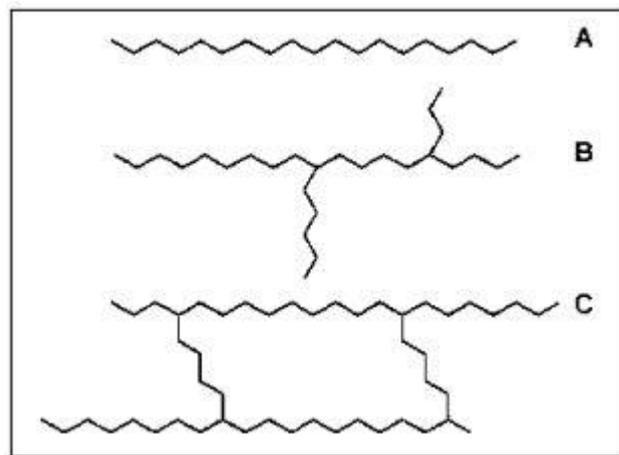
El plástico es un polímero que tiene la capacidad de ser moldeado mediante la aplicación de calor y presión. Estos polímeros son una clase de sustancias naturales o sintéticas compuestas por moléculas de elevado peso molecular, llamadas macromoléculas, que son múltiplos de unidades químicas más simples llamadas monómeros. Los polímeros constituyen muchos de los materiales de los organismos vivos, incluyendo, por ejemplo, las proteínas, la celulosa y los ácidos nucleicos.

Existen tres tipos de polímeros: polímeros naturales (por ejemplo, lana, seda, madera, algodón), polímeros semisintéticos (polímeros naturales modificados químicamente, como plásticos a base de caseína, plásticos celulósicos) y polímeros sintéticos. Algunos polímeros naturales están compuestos por un solo tipo de monómero. Sin embargo, la mayoría de los polímeros naturales y sintéticos están formados por dos o más tipos diferentes de monómeros; estos polímeros se conocen como copolímeros.

Los polímeros naturales son compuestos poliméricos que se pueden encontrar en nuestro entorno y que se dividen en polímeros orgánicos e inorgánicos. Por un lado, los polímeros orgánicos desempeñan un papel crucial en los seres vivos, ya que proporcionan materiales estructurales básicos y participan en procesos vitales, como por ejemplo las resinas. Por otro lado, se encuentran los polímeros inorgánicos, como el diamante y el grafito que están compuestos de carbono.

Respecto a los polímeros sintéticos, estos se producen artificialmente y en mayor medida a partir de materias primas petroquímicas (petróleo crudo o gas). Por lo general se dividen en 4 grupos: termoestables (materiales que tienen suficiente reticulación presente para que no sean solubles y se fundan durante el calentamiento), termoplásticos (materiales que se derriten al calentarse y la mayoría de las veces contienen poca o ninguna reticulación), elastómeros (polímeros que poseen las propiedades elásticas del caucho natural) y fibras sintéticas [4, 32].

La Figura 2 muestra las distintas estructuras básicas que presentan los polímeros. Estas estructuras pueden ser lineales (A), ramificadas (B) o reticuladas (C).



**Figura 2.-** Estructuras básicas de los polímeros [4].

El principio básico de composición de los polímeros es muy flexible, de manera que se pueden fabricar polímeros con un amplio abanico de propiedades y combinaciones. Los polímeros en forma de objetos, fibras o películas pueden ser:

- Rígidos o flexibles
- Transparentes, translucidos u opacos
- Duros o blandos
- Resistentes a la intemperie o degradables
- Resistentes a temperaturas altas o bajas

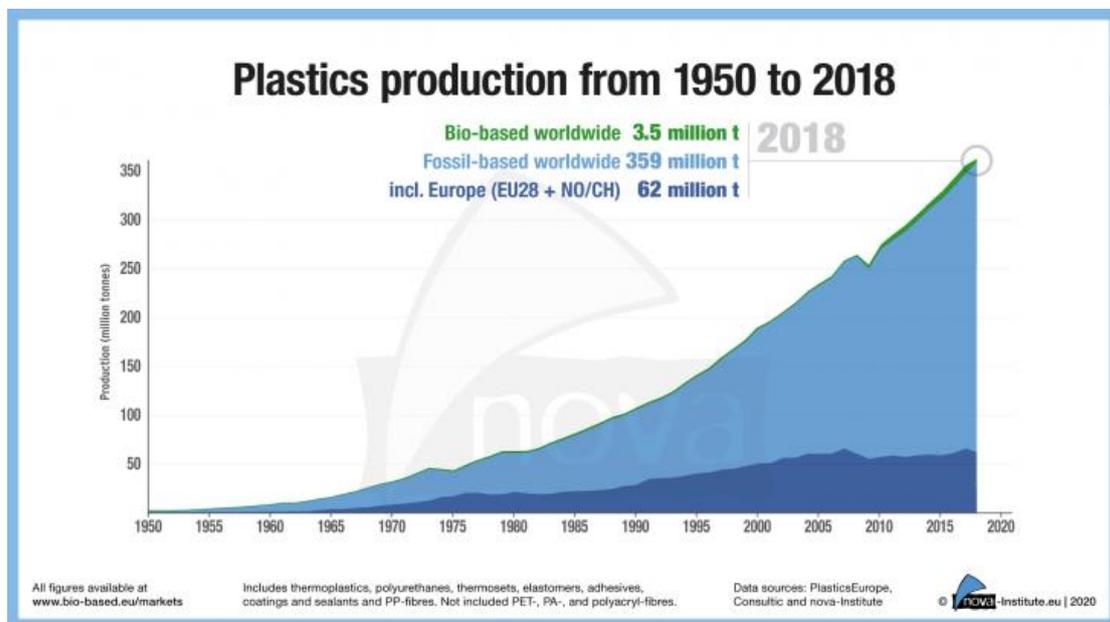
Asimismo, pueden estar formulados con cargas, mezclados con otros productos (por ejemplo, fibras de vidrio), formando los llamados compuestos, o mezclados con otros polímeros para producir mezclas de polímeros.

### 1.1.2.2. Producción de polímeros

El continuo avance en la síntesis de nuevos materiales plásticos, así como la economía y versatilidad de los procesos de fabricación de piezas elaboradas con este material han permitido el rápido crecimiento del sector.

Como se puede observar en la Figura 3, la producción masiva de plásticos comenzó en la década de los 50 con una producción de unos 1,7 millones de toneladas y ha aumentado exponencialmente durante los últimos 70 años hasta alcanzar unas producciones entorno a los 370 millones de toneladas. Además, el 85 % de la materia prima empleada para la producción de los plásticos es de origen no renovable, lo cual incentiva el aumento de los gases de efecto invernadero visto en la Figura 1 [28].

Si la situación actual es preocupante, se estima que la producción de plástico podría acercarse a casi 2.000 millones de toneladas para 2050 si las tendencias de producción y uso no disminuyen.



**Figura 3.-** Producción de los polímeros desde el año 1950 hasta el 2018 [26].

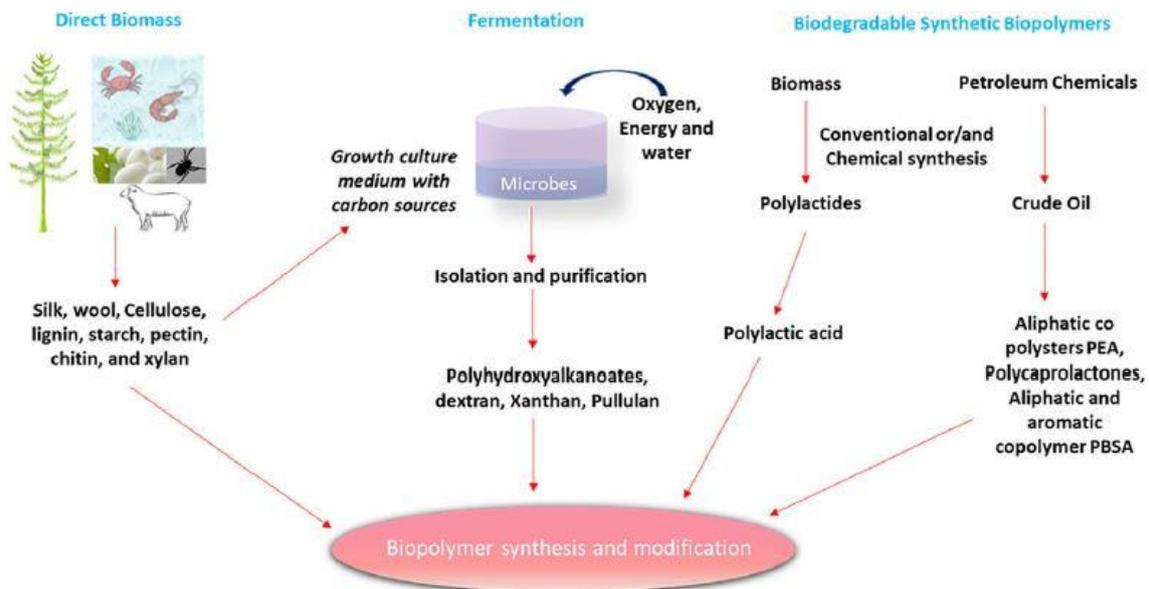
Con el objetivo de reducir el presente y futuro impacto de la producción de los plásticos e ir en consonancia con las medidas dictada en los diferentes planes medioambientales como lo son la Agenda 2030, la mirada de los científicos apunta hacia los biopolímeros, concretamente aquellos procedentes de la biomasa, como forma de sustituir las resinas que se utilizan actualmente en la fabricación de productos plásticos. De este modo, se pretende reducir el impacto ambiental tanto de los materiales como de su proceso de producción.

### 1.1.2.3. Biopolímeros

Los biopolímeros son macromoléculas largas compuestas por varias unidades repetidas. Estas macromoléculas, o, mejor dicho, sus estructuras, se forman a través de los enlaces covalentes que se dan entre las unidades de monómeros. En función del origen de los biopolímeros, estos se pueden clasificar en tres grupos distintos:

- Biopolímeros naturales extraídos de la biomasa.
- Biopolímeros sintéticos procedentes de la producción microbiana o de la fermentación.
- Biopolímeros sintéticos sintetizados convencional o químicamente de los productos provenientes de la biomasa o el petróleo.

Adicionalmente, estos pueden ser nuevamente clasificados en función de la unidad monomérica utilizada o la estructura del biopolímero formada (véase la Figura 4) [24].



**Figura 4.-** Clasificación de biopolímeros según su procedencia [24].

En cuanto a las ventajas que ofrecen los biopolímeros, particularmente frente a los polímeros convencionales, son muchas. Por ejemplo, debido a que los enlaces de carbono de los biopolímeros suelen ser de baja energía, son fácilmente maleables mediante el empleo de enzimas, humedad o calor, manteniendo ciertas características propias de los plásticos como la resistencia o versatilidad [22]. Es más, al proceder de fuentes naturales, los biopolímeros reducen la dependencia de la industria ante los materiales fósiles y contribuyen a la descarbonización del planeta. Cabe mencionar que muchos biopolímeros son biodegradables. Es decir, al finalizar su ciclo de vida es descompuesto completamente por los microorganismos.

A pesar de las diversas ventajas que ofrecen, los biopolímeros aún se encuentran en una fase temprana del desarrollo, es por ello que aún queda mucho margen de mejora en cuanto a sus propiedades o los costes de producción. Por ejemplo, ciertas características

como las propiedades barreras o la procesabilidad han de ser mejoradas. Respecto al coste de producción, este es notablemente superior al de los plásticos, lo que los hace menos llamativos. Sin embargo, se han empezado a desarrollar varias estrategias focalizadas en la reducción del coste de producción de los biopolímeros mediante el uso de subproductos de la industria como materia prima, el diseño de biorreactores o las mejoras en los procesos [31].

### 1.1.3. Biomasa

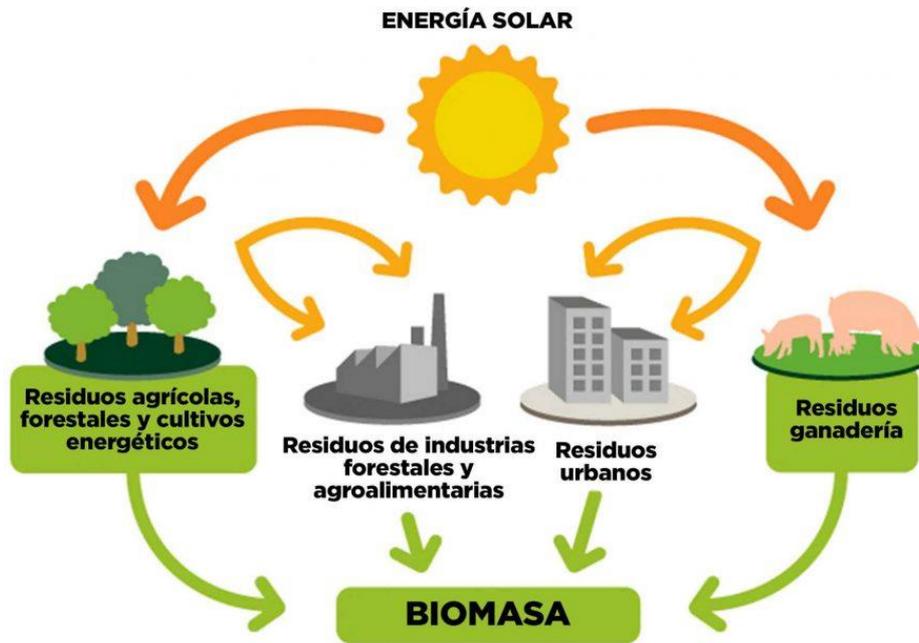
Anteriormente se ha dicho que las décadas que vivimos se caracterizan tanto por el crecimiento de la riqueza como por el aumento de los niveles de contaminación y el consiguiente deterioro de la salud pública, debido principalmente al creciente uso de combustibles fósiles para el desarrollo industrial y postindustrial. En consecuencia, las principales instituciones de varios países han tratado de implantar un marco normativo común para promover las energías renovables, diversificando así las fuentes de suministro mediante la sustitución de los recursos energéticos convencionales [3].

Considerando diversas fuentes de energía alternativas, la biomasa ha sido una parte indispensable de los debates energéticos en el contexto político, fuertemente deseada por la Unión Europea, que ha sido capaz de transformar las disposiciones de ahorro y protección del medio ambiente en planes estratégicos de ejecución para el desarrollo [29].

Concretamente, la biomasa representa hoy más del 60% de la producción actual de energía renovable en la Unión Europea y se estima que para el año 2030 la cuota de biomasa se sitúe en torno al 50 % de la producción total de energías renovables. Es decir, se prevé que la demanda de biomasa aumente desde los 124 Mtep para el año 2020 hasta los 147 Mtep para el año 2030 [25].

Pero, ¿Qué es la biomasa? La biomasa es la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.

Esta es especialmente interesante debido a su concepto de “carbón neutral” donde se estima que las emisiones de CO<sub>2</sub> emitidas a la atmosfera a la hora de manipular la biomasa, ya sea mediante la combustión u otro proceso, son mitigadas durante el proceso de crecimiento de la biomasa, puesto que absorben parte del CO<sub>2</sub> [1].



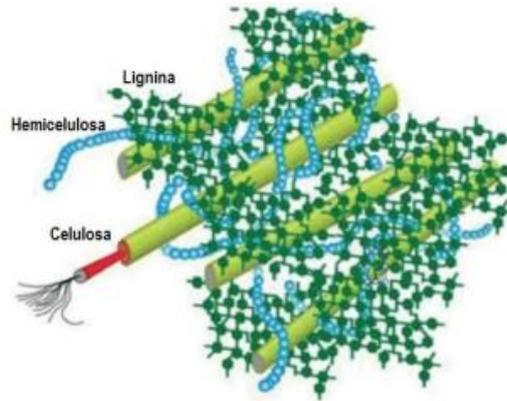
**Figura 5.-** Orígenes de la biomasa [1].

El objetivo principal de la biomasa es la generación de energía térmica o eléctrica. Sin embargo, se ha observado que su uso para la producción de diversos productos es extremadamente interesante puesto que la biomasa es el único origen. Entre los diferentes productos se encuentran gases como el biogás, biometano o biohidrógeno, líquidos como el biopetróleo, bioetanol, biodiesel o biobutanol y sólidos como el coque, el compost o los pellets.

Los métodos empleados para la generación de energía eléctrica o térmica o para la producción de los diversos productos son complejos. Estos se pueden clasificar en tres bloques. Por un lado, se encuentran los procesos termoquímicos, concretamente, la combustión, la gasificación y la pirolisis. La mayor diferencia entre estos tres procesos se encuentra en el tipo de atmosfera empleada. Mientras que en la combustión se emplea un exceso de oxígeno y en la gasificación se emplea una cantidad limitada de oxígeno, en la pirolisis no se emplea nada de oxígeno. Por otro lado, se encuentran los procesos bioquímicos, como lo son la digestión aerobia o anaerobia y la fermentación alcohólica. Mientras que la digestión anaerobia se trata de un proceso biológico en ausencia de oxígeno por el cual la acción de microorganismos (bacterias), transforman la fracción más degradable de la materia orgánica en biogás y digestato, la fermentación alcohólica es un proceso biológico en el cual las levaduras (encimas), en ausencia de oxígeno, descomponen la biomasa y la transforman en bioetanol. Finalmente, se encuentran los procesos físico-químicos.

Si bien es verdad que existen diferentes tipos de biomasa, la biomasa lignocelulósica es la más atractiva debido a su composición y los productos que se pueden obtener a través de ella. Concretamente, la biomasa lignocelulósica está compuesta por hemicelulosa (25-

35%), por celulosa (40-50%) y por lignina (15-20%) [6, 35]. La Figura 6 muestra la composición de la pared celular de las células provenientes de la biomasa lignocelulósica.

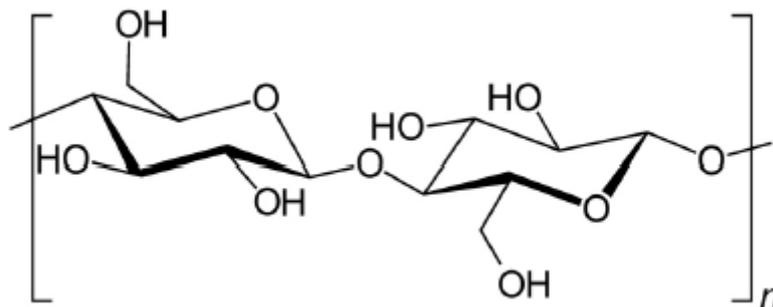


**Figura 6.-** Composición de la pared celular de la célula procedente de la biomasa lignocelulósica [1].

Como se puede observar, la celulosa forma microfibras que funcionan como el esqueleto de la pared celular, el espacio interior está lleno de hemicelulosa y lignina las cuales se encuentran conectadas con la celulosa a través de enlaces de hidrógeno, mientras que las conexiones entre hemicelulosa y lignina incluyen enlaces covalentes.

### Celulosa

La celulosa, un polímero lineal, es un polisacárido con un elevado peso molecular formado por unidades monoméricas de D-glucosa y unidas por enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos (Figura 7). Es el compuesto orgánico más abundante que se puede encontrar en la naturaleza y tiene una función estructural en las paredes celulares de las plantas.

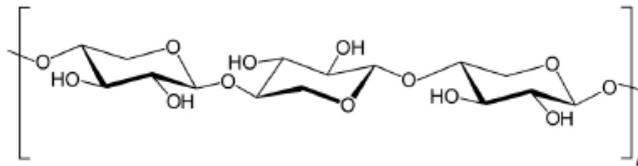


**Figura 7.-** Estructura de la celulosa [29].

En general, en los dos últimos siglos, debido a sus importantes propiedades y aplicaciones, la celulosa se ha convertido en una importante materia prima para las industrias de la pasta y el papel, así como de las fibras químicas. Además, en la actualidad desempeña un papel importante en diversos campos relacionados con la protección del medio ambiente, como la aplicación de la celulosa en la depuración de aguas para eliminar contaminantes peligrosos (hidrocarburos y metales pesados).

## Hemicelulosa

La hemicelulosa, la cual está formada por polisacáridos ramificados heterogéneos, es el segundo principal constituyente de la pared vegetal. Además, como se puede observar en la Figura 6, está estrechamente ligada a la superficie de las microfibrillas de la celulosa. El contenido y la estructura de la hemicelulosa son diferentes según el tipo de planta [17]. Las distintas unidades de azúcar están dispuestas con diferentes sustituyentes y en diferentes proporciones. Su descomposición térmica ocurre entre los 180 °C y 350 °C, produciendo un gas no condensable, carbón y una variedad de cetonas, aldehídos, ácidos y furanos [7].



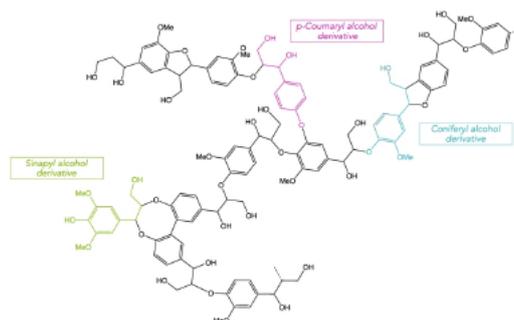
**Figura 8.-** Estructura de la hemicelulosa [29].

En la naturaleza, la hemicelulosa presenta una estructura amorfa y propiedades adhesivas, con una gran tendencia a endurecerse cuando se deshidrata. Mientras que la celulosa está compuesta por unidades de glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos, la hemicelulosa está formada casi en su totalidad por azúcares con cinco átomos de carbono (xilosa y arabinosa) y seis átomos de carbono (glucosa, galactosa, manosa y ramnosa) [15, 19]. Los diferentes grupos de moléculas que componen la hemicelulosa incluyen xilanos, mananos, galactanos y arabinogalactanos.

Entre las aplicaciones de la hemicelulosa principalmente nos encontramos con su uso en la fabricación de papel, aunque también sirven como sustrato nutritivo para levaduras y pueden utilizarse como materia prima para la elaboración de furfural y alcohol etílico.

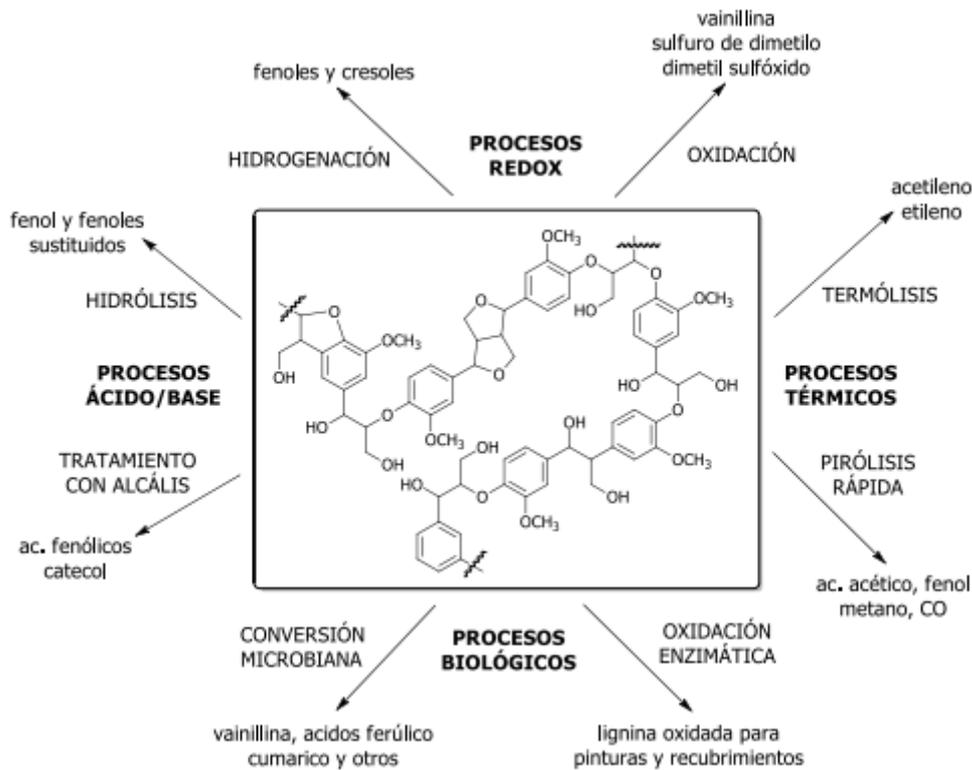
## Lignina

Como se puede observar en la Figura 6, la lignina también está contenida en las paredes celulares de las plantas. Su principal función es la de unir, cementar y juntar las fibras para aumentar la compacidad y resistencia de la estructura vegetal. Debido a su efecto incrustante a la hora de recubrir, la degradación de la lignina para extraer las fibras celulósicas de los materiales vegetales resulta de vital importancia.



**Figura 9.-** Estructura de la lignina y sus precursores [29].

El principal uso de la lignina es producir compuestos de mayor valor agregado, como se puede observar en la Figura 10. En función del proceso de transformación, esta puede ser convertida en fenoles o cresoles a través de la hidrogenación, o en ácido acético, metano o CO a través de la pirólisis rápida, como, por ejemplo.



**Figura 10.-** Procesos de transformación.

Cabe mencionar que la lignina puede tener aplicaciones directas, como las presentadas por los ligno-sulfonatos, que se utilizan como dispersantes de pesticidas, emulsificantes y secuestradores de metales pesados. Además, también puede ser utilizada como copolímero para incorporarse en resinas tipo fenol-formaldehído, polímeros tipo poliolefinas-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, etc [9, 16, 29].

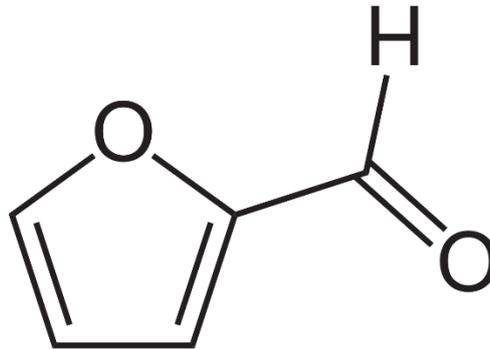
### 1.1.4. Producción de alcohol furfurílico a partir del furfural

#### 1.1.4.1. Producción de furfural

El furfural ( $C_5H_4O_2$ ), también conocido como 2-furaldehído, es una de las moléculas orgánicas derivadas de la biomasa lignocelulósica. Los residuos agrícolas como las mazorcas de maíz, el bagazo de la caña de azúcar, las cáscaras de cacahuete, tallos de maíz, paja de trigo y cáscaras de almendra se han utilizado para la producción de furfural.

El furfural, que está reconocido como uno de los productos químicos de mayor valor añadido para la producción de biocombustibles, ofrece una alta reactividad química debido a dos grupos funcionales activos: un anillo aromático y un radical formilo, como se puede observar en la Figura 11. Desde el punto de vista de la bioenergía, el furfural es

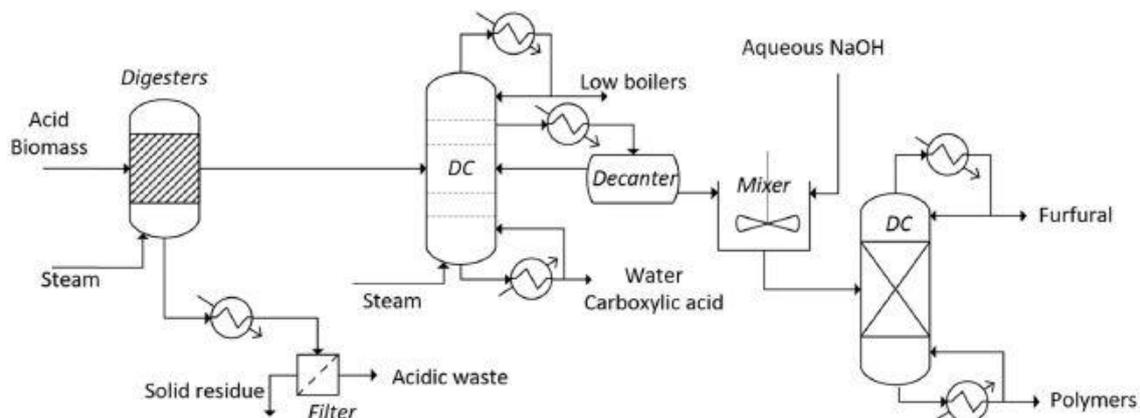
una fuente renovable para producir biocombustibles como el 2-metilfurano y el 2-metiltetrahidrofurano.



**Figura 11.-** Estructura química de furfural [29].

Por lo general, el furfural se obtiene a partir de la biomasa, concretamente de la lignocelulosa, que es el recurso de biomasa más abundante en la tierra. Como se ha mencionado anteriormente, la lignocelulosa esta principalmente compuesta por hemicelulosa, por celulosa y por lignina. No obstante, únicamente se ha conseguido obtener furfural o derivados del furfural, así como alcohol furfúrico, a partir de la hemicelulosa [35].

El proceso industrial de producción de furfural consta de 4 etapas principales (hidrolisis de la hemicelulosa, deshidratación de la xilosa, recuperación del furfural y purificación) como se puede observar en la Figura 12. El rango de temperaturas en el que se produce es de 153-240 °C, mientras que la presión de trabajo varía entre 6-30 atm [5].



**Figura 12.-** Diagrama de flujo del proceso de producción de furfural a partir de la biomasa [11].

Inicialmente, se aplica un pretratamiento a la biomasa seca en el que se reduce su tamaño mediante una trituradora, incrementando tanto el área disponible como la velocidad de reacción. A continuación, la biomasa triturada se tamiza y se mezcla con una solución acida en un digestor, liberando la xilosa. Además, se añade vapor para facilitar en gran medida la hidrolisis de la hemicelulosa y mantener la temperatura de reacción deseada. Posteriormente, se realiza la deshidratación de la xilosa empleando un ácido mineral que dará paso a la síntesis del furfural. La extracción de vapor se realiza inyectando vapor a alta presión para recuperar el furfural de la fase líquida y del residuo de forma continua.

Una vez realizado el paso anterior, el vapor saturado de furfural y otros subproductos se condensan y se transfiere a una columna de destilación azeotrópica para separar el furfural del agua y otros subproductos. La separación no podría lograrse con la destilación simple debido a la miscibilidad parcial y a la formación de un azeótropo agua-furfural. Una fracción que es aproximadamente equivalente a la composición del azeótropo de ebullición mínima sale como corriente lateral líquida, que se introduce en un decantador para formar una bicapa acuosa y orgánica. La capa acuosa ligera que contiene poca cantidad de furfural se dirige a la columna anterior, por debajo del punto de retirada de la corriente lateral como reflujo para maximizar la recuperación de furfural. Finalmente, la fase orgánica pesada del decantador, que contiene la mayor parte del furfural (~94%), se neutraliza con hidróxido de sodio acuoso y se purifica aún más con destilación al vacío.

Uno de los mayores problemas del proceso de producción del furfural actual es la baja eficiencia que lo caracteriza, alrededor del 40-50%, además de la corrosión del reactor, el alto consumo energético y la escasa compatibilidad con el medio ambiente [18]. Esta baja eficiencia se atribuye a diversos fenómenos que ocurren en el proceso de deshidratación de la xilosa, así como la condensación entre la xilosa o los productos intermedios y el furfural, la fragmentación de los productos intermedios y la descomposición del furfural [33]. Por todo esto, la continua mejora en las tecnologías de producción y fabricación del furfural es necesaria.

#### *1.1.4.2. Producción de alcohol furfurílico*

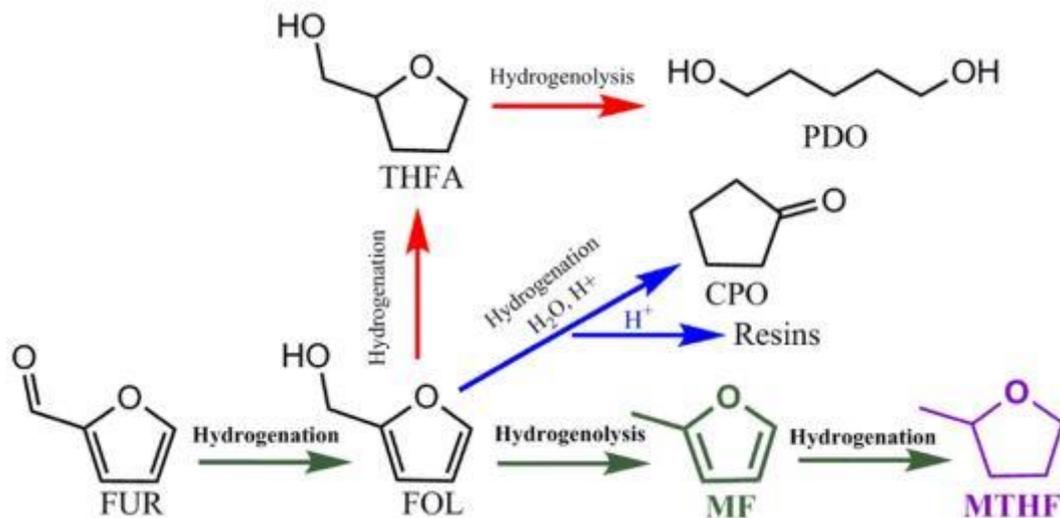
Como se ha mencionado anteriormente, el furfural contiene diversos compuestos oxigenados que confieren propiedades no deseadas al petróleo, lo que lo hace inadecuado como combustible para el transporte. Debido a la alta reactividad de estos compuestos, la mejora catalítica del biopetróleo es necesaria para mejorar la estabilidad de almacenamiento, el rango del punto de ebullición, la solubilidad en agua y el número de octanos. Por todo ello, la hidrogenación del furfural para la producción de alcohol furfurílico es una de las rutas potenciales para la estabilización del biopetróleo, eliminando los grupos oxigenados más reactivos que, a su vez, resultan ser los menos deseables de tener entre los componentes del combustible [23].

La obtención del alcohol furfurílico a partir de furfural se puede realizar tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Ambas rutas son económicamente viables, aunque la reacción en fase gaseosa es la comúnmente empleada debido a que los costes de los equipos son notablemente inferiores respecto a los empleados en la fase líquida. En fase líquida, el rango de temperaturas varía entre 80-140 °C y la presión empleada es superior a los 10 bar. En fase gaseosa, el rango de temperaturas varía entre 130-270 °C, mientras que la presión empleada es alrededor de 1 bar, lo que puede favorecer la producción de THFA y su posterior hidrogenólisis del grupo C-OH para dar 2-MFAN.

En cuanto a su producción a escala industrial, el catalizador empleado en fase líquida suele ser de cromita de cobre, aunque también puede ser utilizado en fase gaseosa. Este catalizador proporciona una alta actividad y selectividad hacia el alcohol furfurílico. No obstante, la presencia de cromo hace que sea un catalizador altamente tóxico que produce una alta contaminación ambiental [33]. Si bien es verdad que se han estudiado

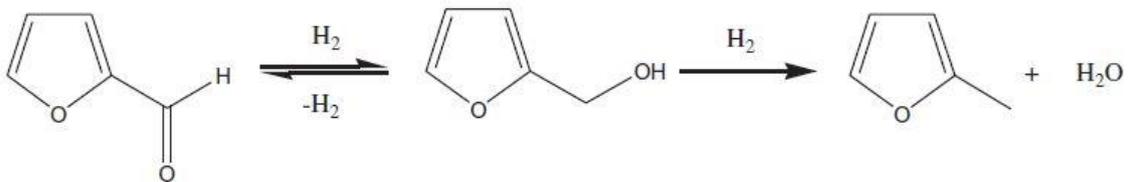
catalizadores con distintos metales activos, como por ejemplo el Pd, estos no se asemejan a la alta selectividad que el cobre brinda [23].

La Figura 13 muestra la ruta de reacciones posibles que se pueden realizar a partir del alcohol furfurílico. Como se puede observar, mediante la hidrogenación o hidrogenolisis de este, se pueden crear compuestos como el tetrahidrofurfuril de alcohol, aceite crudo de palma, resinas o 2-metilfuran. Sin embargo, este trabajo estará centrado en la producción de alcohol furfurílico, es por ello que únicamente se enfoque en su respectiva reacción.



**Figura 13.-** Vías de reacción del furfural [8].

La Figura 14 muestra la reacción en serie que se da en la producción de FOL. Como se puede observar, el furfural reacciona con el hidrógeno produciendo alcohol furfurílico, el cual puede posteriormente reaccionar con el hidrogeno presente formando 2-metilfuran más agua.



**Figura 14.-** Cadena de reacción del furfural [11].

Debido a que se trabajará en fase líquida, el rango de temperaturas será de 105-135 °C. De esta manera, se limita la producción de 2-metilfuran y la reversibilidad de la reacción, obteniendo conversiones del 100%.

### 1.1.4.2.1 Obtención de FOL en fase líquida

Por lo general, la obtención de FOL en fase líquida únicamente se suele llevar a cabo a pequeña escala en reactores de tanque agitado. Originariamente, la compañía Quaker Oats fue la primera en reportar la hidrogenación de furfural en fase líquida, empleando un catalizador de Ni sobre MgO.

Debido a la posible formación de THFA a partir de la hidrogenación del anillo aromático, el uso de catalizadores basados en cromita de cobre a temperaturas de entre 100-160 °C y presiones de 10-20 MPa se volvió común, ya que solventaba la formación de THFA, obteniendo rendimientos de FOL de entre 95-98%. Al trabajar a temperaturas inferiores a los 175 °C, se prevenía la producción de productos no deseados, así como el MF.

Con el fin de aumentar la selectividad del catalizador, se añade CaO a la mezcla de reacción para evitar la resignificación y eterificación catalizadas por el ácido. De esta manera, la temperatura de trabajo puede aumentarse hasta los 180 °C, favoreciendo la cinética y manteniendo la producción de alcohol furfurílico. De hecho, a la temperatura de 180 °C y 3 MPa de presión, se puede obtener una conversión de furfural y selectividad hacia el FOL del 99,9 y 99,6 % respectivamente.

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de cromo en el catalizador conlleva una alta contaminación medioambiental y costes asociados, por ello, se han empezado a desarrollar catalizadores libres de cromo que emplean el cobre como metal activo sobre superficies de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO o MgO [11].

Respecto al proceso de obtención de FOL, la Figura 15 muestra el esquema de una planta de hidrogenación de furfural en fase líquida.

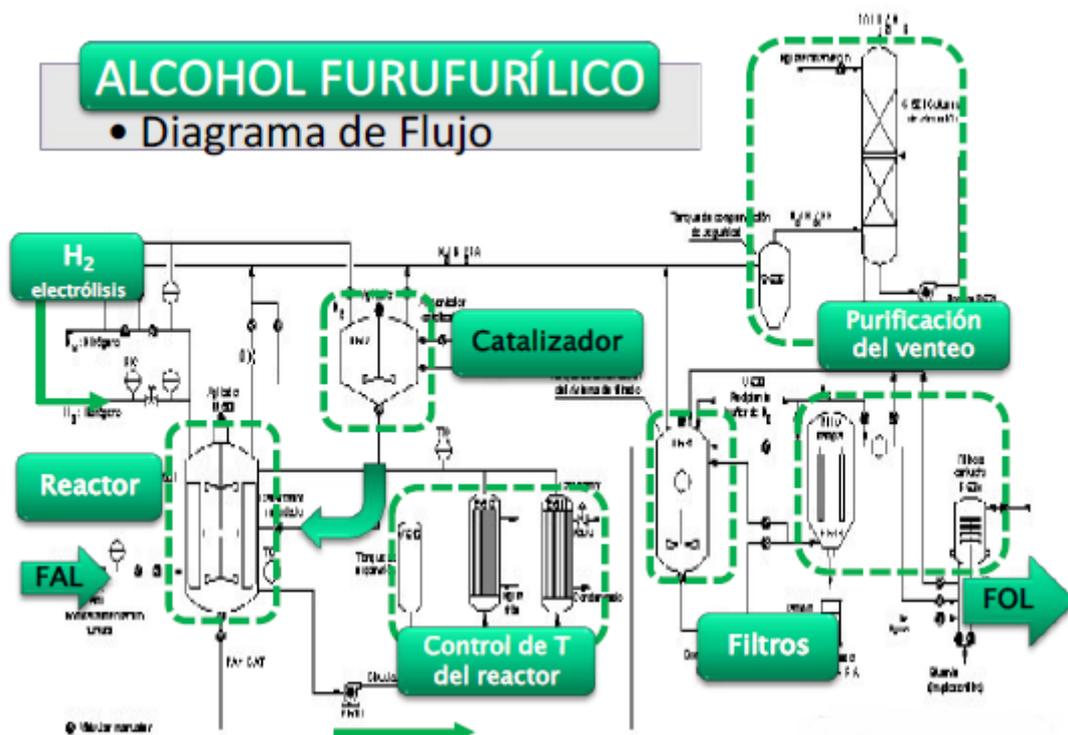


Figura 15.- Esquema de una planta de hidrogenación de FAL en fase líquida [33].

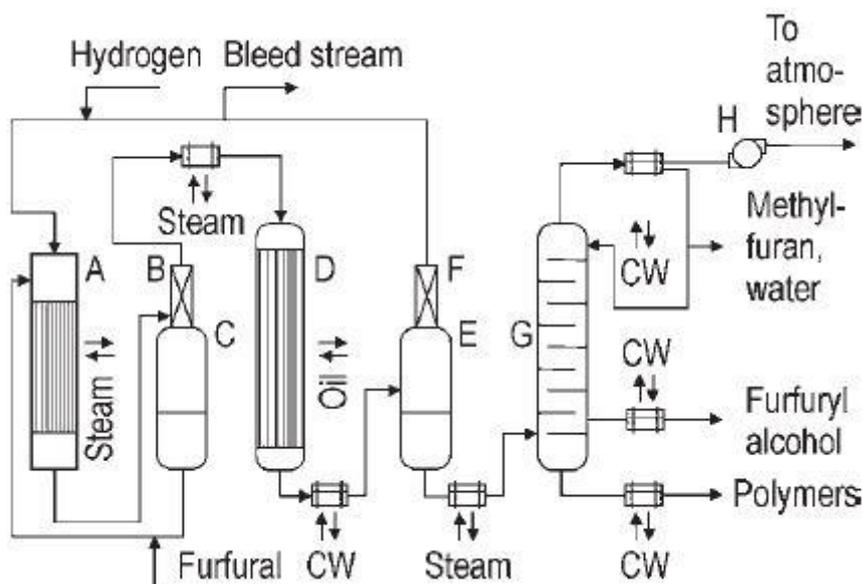
Inicialmente, se introduce el furfural al reactor, calentándolo hasta 60°C mediante la entrada de vapor al serpentín del reactor. Alcanzada la temperatura de 60°C, se añade el catalizador y se incrementa la temperatura hasta los 160 °C para proceder a la hidrogenación a una presión de 40 bar. Debido a que se trata de una reacción exotérmica, es necesario refrigerar el reactor para mantener la temperatura constante, evitando que se eleve por encima de los 175°C y limitando la producción de MF. Finalizada la hidrogenación, se reduce tanto la temperatura como la presión del alcohol furfurílico hasta los 65°C y 95 bar respectivamente. De esta manera, el alcohol furfurílico producido se transporta a un tanque donde será filtrado para su posterior almacenaje en tanques para la realización del control de calidad [33].

#### 1.1.4.2.2. Obtención de alcohol furfurílico en fase gaseosa

Generalmente, la producción de alcohol furfurílico se suele llevar a cabo en fase gaseosa debido a la reducción en costes de los equipos. A pesar de que la reducción del furfural en fase gaseosa se dio por primera vez en 1927 empleando un catalizador de cobre a una temperatura de 140 °C, no fue hasta 1931 que el científico Du Pont Nemours patentó el uso de catalizadores basados en cromita de cobre.

El empleo de catalizadores basados en cromita de cobre requiere de ciertas operaciones para combatir la pérdida de actividad, como, por ejemplo, el aumento de la temperatura. No obstante, el aumento de la temperatura (entre 155-180 °C) incide en la formación de 2-metilfurano. Para solucionar este problema, se empezó a emplear cobre reducido sobre superficies de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{xSiO}_2$  debido a que el silicato de sodio reduce la actividad de la hidrogenólisis hacia el 2-metilfurano, obteniendo un rendimiento de alcohol de furfurílico del 99% para el rango de temperaturas de 132-177 °C [11].

Respecto al proceso de obtención de alcohol furfurílico, la Figura 16 muestra el esquema de una planta de hidrogenación de furfural en fase gaseosa.



**Figura 16.-** Esquema de una planta de hidrogenación de FAL en fase gaseosa [11].

Inicialmente, el furfural es vaporizado bajo una corriente de hidrógeno en un vaporizador tubular a una temperatura de 120 °C (A). Tras eliminar la condensación (B), la corriente es sobrecalentada antes de entrar en el reactor multitubular calentado por aceite (D). Posteriormente, el furfural líquido es recuperado en el tanque C. Tras el paso por el reactor, la conversión del furfural excede el 99%. El alcohol furfurílico se condensa del efluente de reactor y recogido en el tanque E. La corriente de hidrógeno atraviesa otro desempañador (F) antes de ser reciclado en el vaporizador (A). Una parte del hidrógeno se purga continuamente para evitar la acumulación de impurezas. El alcohol furfurílico del tanque E es recalentado y destilado en una columna de vacío (G) para obtener una pureza del alcohol furfurílico superior al 99%. La fracción inferior de la columna de destilación está formada por oligómeros de alto punto de ebullición, mientras que el agua y el MF se extraen de la parte superior de la columna.

La producción del alcohol furfurílico comienza a 120 °C, la cual es mantenida hasta que la conversión del furfural es inferior a 99%. Para mantener la tasa, la temperatura del lecho del catalizador aumenta gradualmente hasta los 160-170 °C. Para su posterior recuperación, se aumenta la temperatura del reactor hasta los 220 °C y los depósitos de coque son removidos mediante la oxidación. Después de la pre-reducción a 160 °C, la reacción con el catalizador de cobre es reiniciado a 120 °C [11].

#### *1.1.4.2.3. Otras vías para la obtención de FOL*

A parte de la producción de FOL en fase líquida o gaseosa, existen otras vías para su obtención, como, por ejemplo, mediante hidrogenación por transferencia de hidrógeno procedente de un alcohol empleando catalizadores metálicos. Es decir, mediante la hidrogenación de un grupo carbonilo al correspondiente grupo alcohol por transferencia de hidrógeno empleando alcoholes secundarios o dioles, todo ello en fase líquida [33].

## 1.2. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

La hipótesis inicial que permite definir el objetivo del presente Trabajo Fin de Máster tiene su origen en experiencias previas del grupo SuPrEn de investigación de la Escuela de Ingenieros de Bilbao. Se conoce que la producción de alcohol furfurílico en fase gaseosa tiene unas demandas energéticas desorbitantes, y que, por ende, la viabilidad económica de dicho proceso se ve afectada drásticamente. Por todo ello, se ha planteado la posibilidad de producir alcohol furfurílico en estado líquido, que, si bien tiene ciertas desventajas frente a la fase gaseosa, puede llegar a ser de verdadero interés.

El objetivo principal de este trabajo se centra en el estudio cinético de la hidrogenación del furfural en fase líquida a diferentes temperaturas (105, 120 y 135 °C) con el fin de obtener alcohol furfurílico, un compuesto de un alto valor agregado. Para alcanzar este objetivo principal, se han definido objetivos secundarios que permitan avanzar hacia la consecución del objetivo global. En primer lugar, se desarrollará el modelo cinético de la hidrogenación del furfural, así como las posibles reacciones secundarias dadas entre el hidrogeno presente y el alcohol furfurílico sintetizado.

En segundo lugar, se realizarán los experimentos pertinentes, así como la reducción a temperatura programada, la reducción y pasivación del catalizador, la reacción catalítica en los reactores batch y el análisis de las muestras en el cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama (GC-FID).

Por último, se determinarán las constantes cinéticas y de adsorción de la reacción, la conversión del furfural, la selectividad hacia el alcohol furfurílico, la energía de entalpía, la variación de entalpía y la validación del modelo cinético.

### 1.3. BENEFICIOS DEL PROYECTO

A continuación, se muestran los distintos beneficios que se pueden obtener mediante la realización de este proyecto. Indudablemente, no todos los beneficios tienen el mismo peso sobre el panorama medioambiental y económico, pero eso no les resta importancia.

#### 1.3.1. Descarbonización

Como se ha mencionado en la introducción, el uso constante de las energías no renovables para realizar todo tipo de actividades, desde la generación de energía, hasta la producción de polímeros ha desembocado en un aumento estrepitoso de los gases de efecto invernadero, principalmente CO<sub>2</sub>. Todo ello sumado a la poca concienciación de la sociedad ha derivado en una crisis climática de alto riesgo.

El principal beneficio de este proyecto es la descarbonización del sistema energético actual mediante el uso de la biomasa como fuente de energía y materia prima para la obtención de diversos productos, concretamente, el furfural y el alcohol furfurílico.

#### 1.3.2. Productos de alto valor añadido

La Figura 13 muestra los diferentes productos de valor añadido que se pueden obtener a partir del furfural y en función de la reacción. Pese a que se pueden obtener productos como el THFA, que es un compuesto biodegradable miscible en agua y se puede utilizar como disolvente de alta ebullición para crear pesticidas y herbicidas, o productos como el 2-metilfurano que se utiliza como disolvente y como materia prima para la producción de fármacos o compuestos alifáticos sustituidos funcionalmente [11], el principal interés del proyecto es la producción del alcohol furfurílico.

Entre los diferentes usos y aplicaciones del alcohol furfurílico, se encuentran los siguientes:

- **Producción de aglutinantes fenólicos.** El alcohol furfurílico desempeña un papel vital en la producción de aglutinantes de arena de fundición. Desde hace más de treinta años ha sido extensamente utilizado en la producción de moldes de alta calidad y moldes para fundición de metales. Además, en la actualidad, el alcohol furfurílico se utiliza también en aglutinantes para los procesos de caja caliente, caja templada y endurecido por gas del furano.
- **Conservación de la madera.** Mediante la “furfurilización” de la madera se consigue un proceso químico que mejora las propiedades comerciales de la madera utilizando alcohol furfurílico como agente modificador de baja viscosidad para cambiar la estructura de la madera y la química, volviéndolo menos susceptible a la biodegradación y más resistente al ataque químico.
- **Procesos farmacéuticos.** Actúa como compuesto químico intermedio en la producción de la vitamina C y la lisina.

- **Disolvente industrial.** El alcohol furfurílico es un disolvente que se puede emplear individualmente o en combinación con otros como disolvente de limpieza general y suavizante de pintura.
- **Resinas.** Las resinas de alcohol furfurílico se pueden emplear en el sector aeroespacial, automovilístico o en los laboratorios científicos. Debido a su excepcional resistencia a los productos químicos corrosivos también se utilizan en entornos construidos como lechadas cementosas, revestimientos, materiales de impregnación y sellantes.
- **Hormigón de polímero.** El alcohol furfurílico se puede utilizar en la producción hormigón de polímero de alta calidad. Este tipo de hormigón tiene unas excelentes propiedades, como resistencia al ácido, estabilidad al calor, tiempo de curado más rápido y resistencia mejorada.
- **Materiales de C-C.** Cuando las resinas alcohol furfurílico se pirolizan por encima de 450 °C, producen carbonos porosos vítreos que se han utilizado en sistemas absorbentes mesoporosos. A temperaturas de pirólisis más altas de hasta 1000 °C, se producen materiales de carbono de alta calidad que se emplean industrialmente en materiales compuestos de carbono-carbono como frenos y embragues, motores de cohetes, protectores térmicos, componentes de motores de aviación, engranajes militares y hardware de alta calidad, así como dispositivos biomédicos [13].

## 1.4. ANÁLISIS DE RIESGOS

En este apartado se va a realizar el análisis de riesgos que conlleva la ejecución de este Trabajo de Fin de Máster. Para ello, se detallarán los posibles riesgos que se puedan dar a lo largo del proyecto, se realizará la matriz de probabilidad-impacto y realizará un plan de contingencia con el fin de evitar o reducir las consecuencias de cualquier riesgo, ya sea leve o severo. Cabe señalar que la palabra “riesgo” no tiene por qué incluir únicamente problemas asociados a la salud, si no que puede abarcar aquellos problemas que perjudiquen negativamente al proyecto.

### 1.4.1. Descripción de riesgos

- **Inhalación, ingesta o contacto físico con compuesto químicos.** Durante la estancia en el laboratorio se emplean una gran cantidad de reactivos (ácido nítrico, ácido clorhídrico, furfural, alcohol furfúrico, 2-metiltetrahidrofurano, 2-metilfurano, 1-pentanol, hexano anhídrido etc.) para llevar a cabo distintas tareas. La manipulación de dichos reactivos puede conllevar ciertos riesgos como la inhalación de vapores tóxicos o contacto físico con sustancias corrosivas que pueden dar como resultado corrosiones o irritaciones cutáneas u oculares, corrosión de las vías respiratorias, toxicidad específica del órgano blanco, quemaduras graves de la piel, carcinogenicidad etc.
- **Contaminación de las muestras.** Durante los experimentos realizados en el laboratorio, gran parte de la instrumentación empleada es ensuciada en el proceso. Una mala limpieza de dichos instrumentos puede conllevar la contaminación de las muestras y alterar los resultados finales obtenidos.
- **Mala praxis en la ejecución de la metodología.** Durante los experimentos a ejecutar, el procedimiento ha de cumplirse a rajatabla pues una leve alteración en dicho proceso puede alterar drásticamente los resultados.
- **Avería de los quipos de laboratorio.** Los equipos de laboratorio están a disposición de todo el personal de laboratorio y por ende cada equipo tiene un uso intensivo a lo largo de la semana. El uso intensivo de los equipos puede derivar en averías que pueden dar como resultado el retraso de la planificación de los experimentos programados.
- **Retraso de las entregas de material.** El trabajo de laboratorio conlleva el gasto de materiales y reactivos. En caso de haber agotado el stock disponible de dichos reactivos o materiales y no haberlo repuesto a tiempo puede conllevar el retraso de la planificación estipulada al principio del proyecto, demorando los plazos de entrega y ejecución.
- **Desabastecimiento del suministro eléctrico.** La gran mayoría de equipos eléctricos y electrónicos empleados en el laboratorio utilizan la electricidad como suministro energético. El hecho de no depender de un grupo electrógeno capaz de abastecer dichos equipos en momentos de cortes eléctricos puede conllevar la demora de la planificación o la avería

#### 1.4.2. Matriz probabilidad-impacto

A continuación, a través de la Tabla 1, se muestra la matriz de probabilidad-impacto y se especifica la probabilidad e impacto que tendría cada uno de los riesgos descritos en el apartado anterior.

**Tabla 1.- Matriz probabilidad-impacto.**

Probabilidad		Impacto				
		Bajo	Bajo-Medio	Medio	Medio-Alto	Alto
Frecuente	100%	1	2	3	4	5
	90%	0,9	1,8	2,7	3,6	4,5
Probable	80%	0,8	1,6	2,4	3,2	4
	70%	0,7	1,4	2,1	2,8	3,5
Ocasional	60%	0,6	1,2	1,8	2,4	3
	50%	0,5	1	1,5	2	2,5
Posible	40%	0,4	0,8	1,2	1,6	2
	30%	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Improbable	20%	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	10%	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

- **Inhalación, ingesta o contacto físico con compuesto químicos.** La probabilidad de que ocurra una inhalación, ingesta o contacto físico con algún compuesto químico es reducida debido a las pautas de seguridad seguidas (Improbable, 10%). No obstante, en caso de suceder, el impacto es altísimo, por ello, se estima una puntuación de 0,5 puntos.
- **Contaminación de las muestras.** Si bien es verdad que pueda ocurrir una contaminación de las muestras, no suele ser habitual, por ello, se aplica una probabilidad del 20 %. Por otro lado, en caso de que ocurra, el impacto bajo, por ello se estima una puntuación de 0,4.
- **Mala praxis en la ejecución de la metodología.** Una mala ejecución en el proceso experimental es bastante habitual, especialmente al inicio de la estancia en el laboratorio (Probable 80%). Por otro lado, el impacto es bajo, con lo cual, se estima una puntuación de 0,8.
- **Avería de los quipos de laboratorio.** La probabilidad de que ocurra una avería en algún equipo de laboratorio es baja pero posible (40 %). No obstante, el impacto derivado de dicha avería es mediano, por ello, se estima una puntuación de 1,2.
- **Retraso de las entregas de material.** Si bien es verdad que puede darse algún caso de retraso de los pedidos realizados a las diferentes compañías, esto no suele ser habitual (20 %). No obstante, el impacto sufrido es mediano puesto que habría

que retrasa la planificación hasta la llegada de los productos. Por todo esto, se estima una puntuación de 0,6.

- **Desabastecimiento del suministro eléctrico.** La probabilidad de un corto circuito es bastante baja, aunque su impacto es mediano. Por ende, se estima una puntuación de 0,3.

#### 1.4.2. Plan de contingencia

A continuación, se describe el plan de contingencia a llevar a cabo para cada uno de los riesgos anteriormente mencionados. El plan de contingencia contiene las medidas necesarias para evitar los riesgos descritos, y en caso de que ocurran, minimizar los daños.

- **Inhalación, ingesta o contacto físico con compuesto químicos.** Para evitarla inhalación, ingesta o contacto físico con cualquier compuesto químico por parte del personal de laboratorio, se asegurará que la persona que manipule dichos compuestos lleva los EPIs requeridos. Entre ellos, se encuentran los guantes, la bata, las gafas y el uso de las campanas extractoras de vapor. En caso de accidente, se realizarán tomarán las posteriores medidas:
  - En caso de contacto físico con el compuesto químico, se lavará la zona afectada con agua y jabón durante un tiempo prolongado, asegurando que se ha retirado todo el compuesto químico y que la zona esta despejada.
  - En caso de contacto con los ojos, se enjuagará cuidadosamente la zona afectada durante varios minutos. Si la persona afectada estuviese en posesión de lentes de contacto o lentillas, se retirarán dichos elementos para facilitar el proceso.
  - En caso de inhalación del producto, se transportará a la víctima al exterior de la sala y se la mantendrá en una posición confortable que le facilite la respiración. En caso de que la víctima se encuentre en un estado grave, se llamará a los servicios médicos.
- **Contaminación de las muestras.** Para evitar cualquier contaminación de las muestras, se revisará que los equipos utilizados estén totalmente limpios y que los reactivos empleados estén dentro del periodo de caducidad o no estén degradados por las condiciones ambientales. En caso de que ocurra dicha contaminación, se retirarán las muestras y se revisarán los instrumentos y reactivos utilizados, eliminando aquellos que estén degradados.
- **Mala praxis en la ejecución de la metodología.** Para evitar alteraciones en los resultados finales, se especificará un protocolo de reacción que sirva como guía para realizar los experimentos y así evitar cualquier mala praxis.
- **Avería de los quipos de laboratorio.** Para evitar cualquier avería de los equipos de laboratorio, se seguirán al detalle las instrucciones facilitadas por la empresa productora. En caso de no respetar las condiciones de uso de los equipos, se

suspenderán los experimentos. En caso de avería, se procederá a llamar a la empresa mantenedora.

- **Retraso de las entregas de material.** Para evitar retrasos en las entregas de los materiales, cada semana se realizará un inventario del stock disponible. De esta manera, se asegurará que siempre haya existencia de los materiales o reactivos necesarios.
- **Desabastecimiento del suministro eléctrico.** Para evitar los daños producidos por un desabastecimiento eléctrico, el laboratorio dispondrá de un grupo electrógeno capaz de abastecer los equipos de laboratorio durante un periodo de tiempo y así evitar cualquier tipo de incidencia.

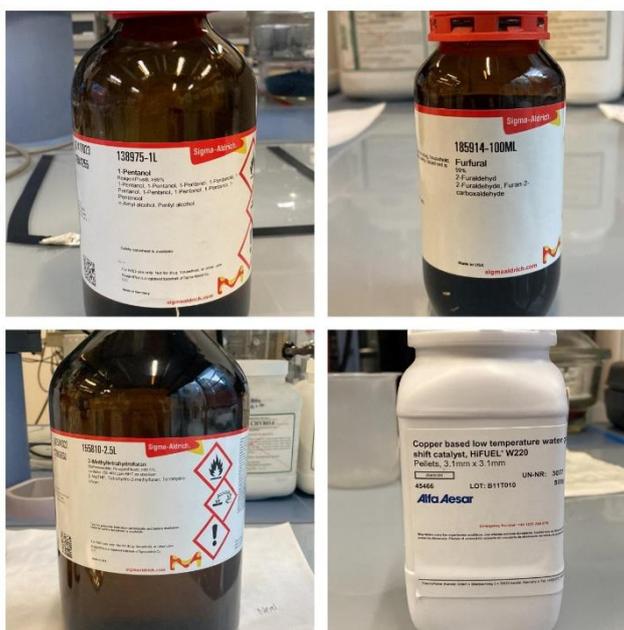
## 2. METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO

### 2.1. DESCRIPCIÓN DE TAREAS, FASES, EQUIPOS O PROCEDIMIENTO

En este apartado se describirá la metodología empleada a lo largo del trabajo. Para ello, se mostrarán los reactivos y equipos utilizados, se explicarán las técnicas empleadas y finalmente se resumirá la metodología de los cálculos.

#### 2.1.1. Materiales y reactivos

El catalizador comercial empleado es un catalizador a base de cobre de la casa *Alfa Aesar*. El reactivo empleado en la reacción es el furfural de la casa *Sigma-Aldrich*, con un 99% de pureza. En cuanto al disolvente empleado, este es el 2-Metiltetrahidrofurano de la casa *Sigma-Aldrich*, con una pureza de más del 99,5 %. El patrón interno empleado para obtener los resultados en el cromatógrafo es el 1-pentanol de la casa *Sigma-Aldrich*, con más del 99 % de pureza. Finalmente, para evitar la degradación y oxidación del catalizador, el antioxidante empleado es el hexano anhídrido de la casa *Sigma-Aldrich*, con un 95 % de pureza. A continuación, la Figura 17 muestra los reactivos empleados.



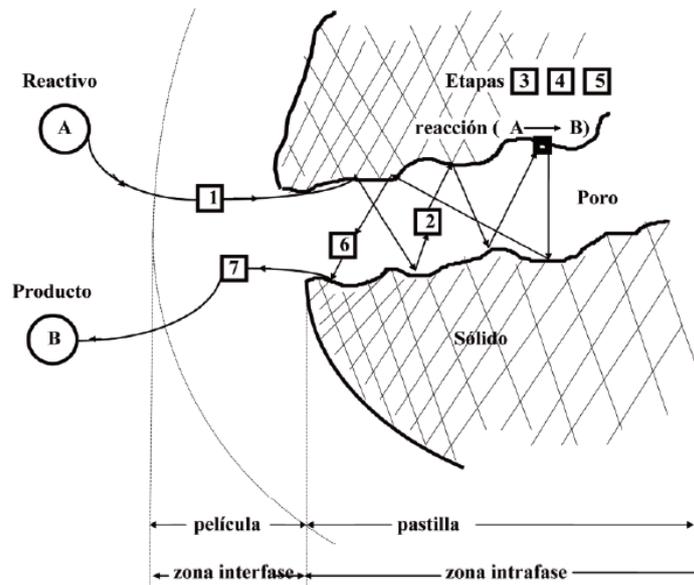
**Figuras 17.-** Reactivos empleados a lo largo de la reacción.

#### 2.1.2. Etapas de una reacción

Por lo general, el proceso global de una transformación química que se lleva a cabo en un material catalítico poroso involucra la siguiente serie de etapas (véase la Figura 18):

1. Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos (por ejemplo, especie A) del seno del fluido a la superficie externa de la partícula del catalizador.
2. Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna.

3. Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador
4. Reacción sobre la superficie de catalizador (por ejemplo,  $A \rightarrow B$ )
5. Desorción de los productos (por ejemplo, B) de la superficie
6. Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido



**Figura 18.-** Pasos en una reacción catalítica heterogénea [27].

El objetivo de este proyecto es investigar el proceso de reacción por el cual el furfural se convierte en alcohol furfúrico. Concretamente, se desea investigar el proceso de reacción sobre la superficie del catalizador, por ello, esta debe de ser la etapa limitante. Para conseguir que la reacción sobre la superficie sea la etapa limitante, han de cumplirse dos requisitos.

Por un lado, se ha de emplear una velocidad de giro lo suficientemente alta como para poder eliminar la barrera de la difusión externa (etapas 1 y 7). Esto se consigue empleando una velocidad de giro dentro del reactor de 700 r.p.m., eliminando los problemas de difusión externos.

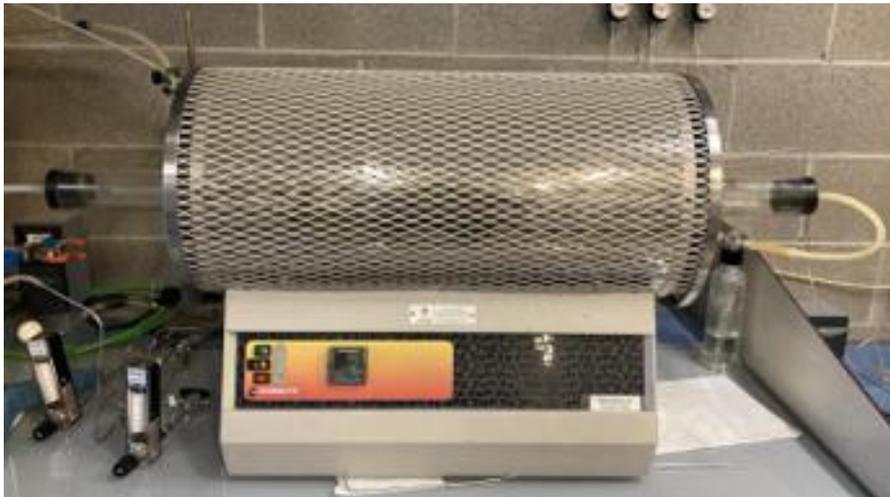
Por otro lado, el diámetro de poro del catalizador ha de ser menor a 180  $\mu\text{m}$  para superar la barrera de la difusión del reactivo a la boca del poro y la posterior difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa (etapas 2 y 6). Esto se consigue tamizando el catalizador hasta convertirlo en polvo.

En este proceso se considera que a las condiciones de operación empleadas la etapa limitante es la reacción superficial, y que la adsorción y desorción tienen velocidades mayores que la reacción superficial.

### 2.1.3. Preparación del catalizador

El catalizador empleado en la reacción es un catalizador comercial a base de cobre que viene en forma pellet. Con el fin de facilitar la difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna, se reducirá el tamaño del pellet haciendo uso de un mortero hasta obtener un diámetro de poro inferior a  $180\ \mu\text{m}$ .

Posteriormente, se procede a realizar el tratamiento de reducción con hidrógeno del catalizador en un horno (Figura 19). Se trata de un horno horizontal tubular que son unos dispositivos de calentamiento eléctrico empleados para llevar a cabo la síntesis y purificación de diversos compuestos.

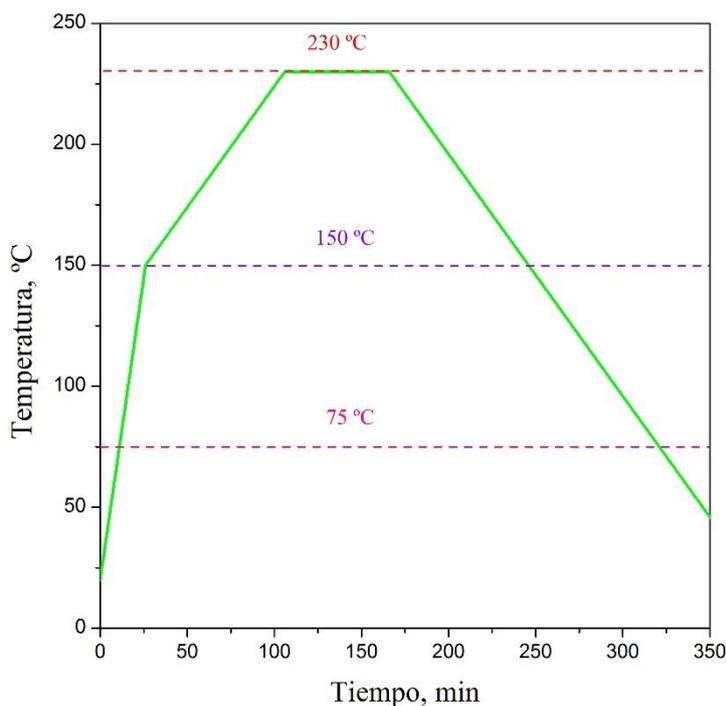


**Figura 19.-** Horno horizontal tubular.

El proceso de reducción llevado a cabo en el horno horizontal tubular consiste en lo siguiente. Con la ayuda de un flujómetro se ajusta la cantidad de flujo que se alimenta al horno, que en este caso serán los caudales de hidrogeno (10%) y nitrógeno (90%). Posteriormente, se inserta la barca de cerámica que contiene el catalizador en la mitad del horno y se definen las temperaturas y tiempos de las diferentes etapas (véase Figura 20):

- **1. Etapa:** Se calienta el catalizador hasta los  $150\ ^\circ\text{C}$  con una rampa de  $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- **2. Etapa:** Alcanzados los  $150\ ^\circ\text{C}$ , se calienta hasta los hasta los  $230\ ^\circ\text{C}$  con una rampa de  $1\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  y se realiza una isoterma de una hora.
- **3. Etapa:** Finalizada la isoterma, se comienza a enfriar hasta temperatura ambiente. No obstante, tan pronto se alcanza la temperatura de  $75\ ^\circ\text{C}$ , se cierra el caudal de  $\text{H}_2$ . De esta manera, el catalizador atravesará un proceso de pasivación convirtiéndolo más resistente a la oxidación del oxígeno.

Finalizado el pretratamiento de reducción, se introduce el catalizador en un bote con hexano para evitar la degradación y oxidación del catalizador debido al contacto con el aire.



**Figura 20.-** Condiciones del tratamiento de reducción.

#### 2.1.4. Reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica que se basa en la caracterización de los sólidos. Estos sólidos pueden ser los óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos u óxidos metálicos dispersados en un soporte en específico. El objetivo de la técnica es hallar las condiciones óptimas para la reducción, proporcionando información acerca del número y tipo de especies reducibles, la temperatura a la que se reducen, las interacciones formadas entre el metal y el soporte y las cinéticas de reducción.

A medida que la temperatura aumenta de una forma lineal, la muestra a analizar es sometida a un flujo de una mezcla gaseosa. Esta mezcla gaseosa está comprendida por un gas inerte, en este caso el argón, y un agente reductor, el cual y por lo general suele ser el H<sub>2</sub> debido a su sencillez y su enorme poder reductor.

Haciendo uso de un analizador, es posible controlar el consumo de H<sub>2</sub> y observar en qué temperaturas aumenta. De esta manera, estos aumentos del consumo de H<sub>2</sub> se pueden relacionar directamente con las reducciones de las distintas especies que albergue el catalizador, obteniendo gráficamente una serie de picos de reducción para cada una de las especies.

En este proyecto, el equipo empleado es el AutoChem II de la casa *Micromeritics*, un equipo totalmente automatizado capaz de realizar una amplia gama de estudios de adsorción química de alta precisión y de reacción programada a temperatura (véase Figura 21). El equipo permite al investigador obtener información valiosa sobre las propiedades físicas de los catalizadores, el soporte del catalizador y una variedad de otros materiales.



**Figura 21.-** AutoChem II.

Puesto que se han realizado 5 ensayos distintos en los que varía el procedimiento de reducción a temperatura programada, se procede a detallar cada uno de los métodos.

### **Ensayo 1: Reducción a temperatura programada ( $H_2$ -TPR)**

A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo en el primer ensayo:

1. Inicialmente, se realiza un pretratamiento con un gas inerte, concretamente el argón, incrementando la temperatura hasta los 230 °C con una rampa de 5 °C/min y realizando una isoterma de una hora.
2. Posteriormente, se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente y se circula una corriente de 5 %  $H_2$ /Ar.
3. Se coloca la trampa, o comúnmente conocida como papilla. Se trata de una especie de papilla fría creada a partir de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido.
4. Se calienta la muestra hasta los 850 °C con una rampa de 10 °C/min y se mide el consumo de hidrogeno.
5. Finalmente, se enfría hasta temperatura ambiente.

### **Ensayo 2: Pretratamiento de reducción + $H_2$ -TPR**

A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo en el segundo ensayo:

1. Inicialmente, se realiza el pretratamiento de reducción mostrado en el apartado “2.1.3. Preparación del catalizador” a excepción de la pasivación.
2. Posteriormente, se realiza un tratamiento con un gas inerte, concretamente el argón, incrementando la temperatura hasta los 230 °C con una rampa de 5 °C/min y realizando una isoterma de una hora.

3. Después, se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente y se circula una corriente de 5 % H<sub>2</sub>/Ar.
4. Se coloca la trampa, o comúnmente conocida como papilla. Se trata de una especie de papilla fría creada a partir de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido.
5. Se calienta la muestra hasta los 850 °C con una rampa de 10 °C/min y se mide el consumo de hidrogeno.
6. Finalmente, se enfría hasta temperatura ambiente.

### **Ensayo 3: Pretratamiento de reducción + Circulación de aire + H<sub>2</sub>-TPR**

A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo en el tercer ensayo:

1. Inicialmente, se realiza el pretratamiento de reducción mostrado en el apartado “2.1.3. Preparación del catalizador” a excepción de la pasivación.
2. Posteriormente, se enfría hasta los 30 °C y se circula aire a 30 °C durante un periodo de media hora.
3. Después, se realiza un tratamiento con un gas inerte, concretamente el argón, incrementando la temperatura hasta los 230 °C con una rampa de 5 °C/min y realizando una isoterma de una hora.
4. Finalizada la isoterma, se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente y se circula una corriente de 5 % H<sub>2</sub>/Ar.
5. Se coloca la trampa, o comúnmente conocida como papilla. Se trata de una especie de papilla fría creada a partir de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido.
6. Se calienta la muestra hasta los 850 °C con una rampa de 10 °C/min y se mide el consumo de hidrogeno.
7. Finalmente, se enfría hasta temperatura ambiente.

### **Ensayo 4: Pretratamiento de reducción + Pasivación + H<sub>2</sub>-TPR**

A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo en el cuarto ensayo:

1. Inicialmente, se realiza el pretratamiento de reducción mostrado en el apartado “2.1.3. Preparación del catalizador” incluyendo la pasivación.
2. Posteriormente, se realiza un tratamiento con un gas inerte, concretamente el argón, incrementando la temperatura hasta los 230 °C con una rampa de 5 °C/min y realizando una isoterma de una hora.
3. Después, se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente y se circula una corriente de 5 % H<sub>2</sub>/Ar.

4. Se coloca la trampa, o comúnmente conocida como papilla. Se trata de una especie de papilla fría creada a partir de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido.
5. Se calienta la muestra hasta los 850 °C con una rampa de 10 °C/min y se mide el consumo de hidrogeno.
6. Finalmente, se enfría hasta temperatura ambiente.

### **Ensayo 5: Pretratamiento de reducción + Pasivación + Circulación de aire + H<sub>2</sub>-TPR**

A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo en el quinto ensayo:

1. Inicialmente, se realiza el pretratamiento de reducción mostrado en el apartado “2.1.3. Preparación del catalizador” incluyendo la pasivación.
2. Posteriormente, se enfría hasta los 30 °C y se circula aire a 30 °C durante un periodo de media hora.
3. Después, se realiza un tratamiento con un gas inerte, concretamente el argón, incrementando la temperatura hasta los 230 °C con una rampa de 5 °C/min y realizando una isoterma de una hora.
4. Finalizada la isoterma, se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente y se circula una corriente de 5 % H<sub>2</sub>/Ar.
5. Se coloca la trampa, o comúnmente conocida como papilla. Se trata de una especie de papilla fría creada a partir de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido.
6. Se calienta la muestra hasta los 850 °C con una rampa de 10 °C/min y se mide el consumo de hidrogeno.
7. Finalmente, se enfría hasta temperatura ambiente.

#### **2.1.5. Reacción catalítica**

A continuación, se procederá a detallar y enumerar todos los pasos que se han seguido para llevar a cabo la reacción.

##### *2.1.5.1. Preparación de las disoluciones*

Las disoluciones que se han empleado en el proceso de reacción incluyen tres tipos de reactivos. Por un lado, se encuentra el furfural, que es aquel que reacciona con el hidrógeno para producir alcohol furfurílico. Por otro lado, se encuentra el disolvente, que en este caso será el 2-metiltetrahidrofurano. Finalmente, se encuentra el catalizador, que es el componente detonante de la reacción, proporcionando la suficiente energía activa para que ocurra el proceso.

La disolución empleada en la reacción es una disolución de 10 mL compuesta por un 13 % de furfural y un 87 % de 2-metiltetrahidrofurano. Respecto a la masa del catalizador,

está variará en función de la temperatura. Para las temperaturas de 105 y 120 °C, se ha optado por añadir una masa de 0,125 g de catalizador, mientras que para la temperatura de 135 °C, se ha optado por una masa de 0,05 g.

Tanto la disolución como el catalizador se verterán dentro de un liner que a su vez ira dentro del reactor. Para preparar la mezcla, inicialmente se extrae el catalizador del bote de hexano y se deja reposar en un trozo de papel de albal mientras se evapora el hexano. Cabe recalcar que este proceso ha de hacerse lo más rápido posible puesto que un exceso de tiempo del catalizador en contacto con el aire puede provocar la oxidación del catalizador. Posteriormente, se añade la cantidad de catalizador más un imán (agitación) al liner y se vierte la disolución.

#### *2.1.5.2. Aplicación de la pasta térmica*

Debido a las temperaturas a las que los reactores van a ser sometidos, se hace uso de una pasta térmica. Esta pasta térmica se aplica en la boca del reactor puesto que será ahí donde se asiente el manómetro que nos permitirá medir la presión durante la reacción. El aplique de la pasta térmica se hará de manera diagonal y se extenderá por toda la boca, obteniendo una película homogénea.

#### *2.1.5.3. Purga de la disolución*

La presencia de aire residual en el interior del reactor puede conllevar la oxidación del catalizador y limitar la producción de alcohol furfúrico. Para evitar cualquier tipo de aire residual, se realizan dos tipos de purga. La primera purga consiste en extraer el aire del interior del sistema de tubos por donde circula el hidrógeno. Para ello, se carga el sistema de tubos con hidrógeno y se extrae lentamente, siempre dejando una cantidad de hidrogeno al final. La segunda purga consiste en extraer el aire del interior del reactor. Para ello, se carga el interior del reactor de hidrógeno y se extrae lentamente, dejando siempre una pequeña cantidad de hidrogeno en el interior. Finalmente, se carga el reactor de hidrógeno hasta obtener una presión de 18 bares.

#### *2.1.5.4. Reacción catalítica*

Tras realizar la purga y carga de hidrógeno de los reactores, estos se colocan dentro de las placas de calentamiento y se procede a la reacción. Como se puede observar e la Figura 22, los reactores empleados en el laboratorio para llevar a cabo la reacción han sido unos reactores discontinuos. Este tipo de reactores son idóneos para experimentos que se lleven a cabo en laboratorios.



**Figura 22.-** Reactores discontinuos.

Los tiempos de reacción varían desde 1 hasta 5 horas, aunque en algún caso se ha llegado a realizar hasta 8 horas. Durante todo el proceso, se circula una cantidad constante de hidrógeno en función de la temperatura (32 bares para 105 y 120 °C y 34 bares para 135 °C). Cabe mencionar, que la velocidad de giro de la mosca será de 700 r.p.m. De esta manera, se consigue superar la transferencia de masa de los reactivos del seno del fluido a la superficie externa de la partícula del catalizador.

#### *2.1.5.5. Toma de muestras*

Una vez finalizada la reacción, se procede a recoger las muestras para su posterior análisis en el cromatógrafo. El objetivo es diluir la muestra 1:5 para conseguir unas lecturas correctas. Inicialmente, se diluye la muestra de reacción 1:2 mediante una disolución de 10 mL compuesta por el patrón interno (0,8 g de 1-pentanol) más 2-metiltetrahidrofurano. Posteriormente, se agita para obtener una mezcla homogénea y se retiran 2 mL que serán mezclados con otros 3 mL de MTHF diluyendo la mezcla inicial 1:5. Finalmente, con el uso de jeringa y un tapón para retener el catalizador sobrante, se extrae la muestra y se vierte dentro de un vial.

#### *2.1.5.6. Limpieza de los instrumentos*

La limpieza de los instrumentos es un factor determinante para el correcto uso de estos, alargando la vida útil. De esta manera, se asegura que no queden trazas de previos experimentos que puedan corromper o alterar el resultado de las pruebas.

Generalmente, todos los instrumentos, ya sean de vidrio o metálicos, han sido exhaustivamente limpiados con jabón, aclarados con agua corriente y se les ha aplicado la correspondiente cantidad de acetona para acelerar el proceso de secado. No obstante, para llevar a cabo la correcta limpieza de ciertos utensilios, como por ejemplo el mortero con el que se han tamizado los pellets de catalizador, se ha tenido que aplicar un tratamiento más agresivo, como lo es el agua regia.

El agua regia es un compuesto fuertemente oxidante de color amarillo formada por una mezcla 3:1 de ácido clorhídrico con ácido nítrico (véase la Figura 23). Este compuesto es capaz de disolver el oro o el platino, así como metales regioes, reales o nobles. La preparación del compuesto ha de hacerse dentro de una campana de gases y equipado con todos los equipos de protección individual posible, puesto que cualquier contacto directo con los ácidos puede acarrear peligrosas consecuencias.



**Figura 23.-** Agua regia.

#### 2.1.6. Análisis de los resultados

El análisis de la muestra ha sido llevado a cabo en el cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama (GC-FID). Este cromatógrafo es un equipo capaz de separar los distintos compuestos en función de la volatilidad y de las interacciones (véase la Figura 24).



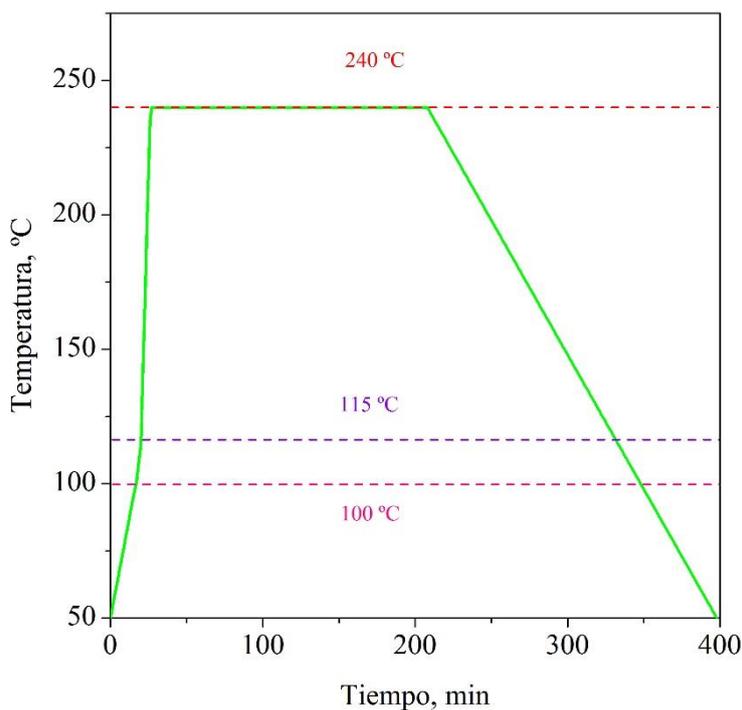
**Figura 24.-** Cromatógrafo GC-FID.

Durante la cromatografía, los compuestos se evaporan en el inyector hasta alcanzar la columna (hace de unión entre el inyector y el detector) para su posterior separación en función de la volatilidad. Para que ocurra dicho proceso, se emplea un flujo constante de un gas inerte (en este caso el helio), también conocido como gas portador, que no reaccione con la muestra, columna o llama. Aquellos compuestos que poseen uniones más débiles serán los primeros en volatilizarse y detectarse. El tiempo necesario para la detección del compuesto es denominado como tiempo de retención, un parámetro que varía en función de las dimensiones de la columna y de la velocidad del flujo del gas portador y que permite conocer la composición de una muestra de forma preliminar.

Respecto al detector de ionización por llama (FID), este funciona a partir de la concentración de iones producidos en la combustión de los compuestos. Es decir, el detector de ionización interactúa con los compuestos de las columnas de cromatografía de gases (GC) para producir una corriente que varía en proporción a la cantidad de soluto presente. La FID es sensible a las moléculas que se ionizan en una llama de hidrógeno y aire, incluida la mayoría de los compuestos que contienen carbono

A continuación, la Figura 25 muestra el procedimiento realizado en el cromatógrafo para realizar el análisis de las muestras de reacción.

- **1. Etapa:** Se calienta la muestra hasta desde los 50 °C hasta los 100 °C con una rampa de 3 °C/min.
- **2. Etapa:** Alcanzados los 100 °C, se calienta hasta los hasta los 115 °C con una rampa de 5 °C/min.
- **3. Etapa:** Alcanzados los 115 °C, se calienta hasta los hasta los 240 °C con una rampa de 20 °C/min.
- **4. Etapa:** Una vez se alcanzan los 240 °C, se realiza una isoterma de 3 horas y se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente.



**Figura 25.-** Procedimiento del análisis en el cromatógrafo.

### 2.1.6.1. Calibración

El objetivo de la calibración es hallar un parámetro que relacione la masa del reactivo y del patrón interno con las áreas de estos. De esta manera, a la hora de obtener los resultados, se podrán determinar si estos son equívocos o no en función del área del patrón interno detectada.

La Ecuación 1 muestra la relación entre la masa del reactivo y la masa del patrón interno, también conocida como factor de respuesta:

$$FR = \frac{m_{\text{Reactivo}} / m_{\text{Patrón}}}{\text{Área}_{\text{Reactivo}} / \text{Área}_{\text{Patrón}}} \quad (1)$$

Para obtener el factor de respuesta, se preparan diferentes muestras cuya cantidad de reactivos varía, a la vez que se mantiene constante la cantidad de patrón interno. De esta manera, tras el análisis de las muestras, se obtendrán valores de áreas diferentes en función de las cantidades añadidas. Finalmente, se grafican estos datos (eje Y =  $m_{\text{Reactivo}}/m_{\text{Patrón}}$  y eje X =  $\text{Área}_{\text{Reactivo}}/\text{Área}_{\text{Patrón}}$ ) y se ajustan a una línea de la cual se obtiene la pendiente (Factor de respuesta).

## 2.2. DIAGRAMA DE GANTT

El diagrama de Gantt es una herramienta de planificación y gestión de proyectos que contribuye a obtener una mejor visualización de las tareas. Consiste en un gráfico compuesto por barras horizontales cuya función es ilustrar el cronograma de un proyecto en específico.

A continuación, se van a detallar y explicar en qué consisten las distintas actividades mostradas en el diagrama de Gantt.

### 2.2.1. Planteamiento del proyecto

En el planteamiento del proyecto se definen, de manera global, las distintas actividades que se llevaran a cabo a lo largo del TFM. Todas las actividades propuestas están sujetas a cambios o modificaciones que se puedan dar durante el transcurso de dicho proyecto. No obstante, proporciona una perspectiva global de las actividades que se realizarán.

### 2.2.2. Búsqueda bibliográfica

El objetivo principal de la búsqueda bibliográfica es el informarse acerca del proyecto en cuestión. Para ello, se ha empleado la página web *Science direct* que se trata de una página web donde se publican la gran mayoría de artículos científicos respecto a cualquier ámbito. Desde este portal, el alumno puede identificar y descargar cualquier artículo relacionado con el tema y proceder a su lectura.

### 2.2.3. Desarrollo del modelo cinético

Como su nombre indica, esta actividad trata de desarrollar el modelo cinético que da lugar a la reacción química entre el furfural y el hidrógeno. Para ello, se han empleado los artículos y libros científicos mencionados a lo largo de la redacción de este trabajo.

### 2.2.4. Reducción del catalizador

Esta tarea consiste en reducir el catalizador de forma que el metal activo, en este caso el cobre, se encuentre en su estado metálico para promover la reacción entre el furfural y el hidrógeno.

### 2.2.5. Reacción catalítica

Esta actividad consiste en la preparación de las disoluciones y su posterior reacción en los reactores batch a las distintas temperaturas mencionadas, así como la posterior preparación de las muestras para ser analizadas en el cromatógrafo.

### **2.2.6. Análisis de los resultados**

El análisis de los resultados consiste en interpretar los datos obtenidos del cromatógrafo, definiendo la ejecución de los próximos experimentos.

### **2.2.7. Tratamiento de datos**

El tratamiento de datos consiste en el cálculo de los siguientes parámetros:

1. Cálculo de la conversión y selectividad
2. Cálculo de las velocidades de reacción
3. Cálculo de las constantes cinéticas y de adsorción
4. Cálculo de la activación de energía y la variación de entalpia
5. Verificación del modelo cinético

### **2.2.8. Redacción del TFM**

Este apartado consiste en la redacción de este proyecto de fin de master.

**Tabla 2.-** Diagrama de Gantt.

MES	JUNIO					JULIO				AGOSTO				SEPTIEMBRE					OCTUBRE				NOVIEMBRE				DICIEMBRE				
ACTIVIDADES / SEMANA	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5
Planteamiento del proyecto	█																														
Búsqueda bibliográfica	█	█	█																												
Desarrollo del modelo cinético			█																												
Reducción del catalizador			█	█	█	█	█	█	█					█	█																
Reacción catalítica			█	█	█	█	█	█	█					█	█																
Obtención de resultados			█	█	█	█	█	█	█					█	█																
Análisis de los resultados			█	█	█	█	█	█	█					█	█																
Tratamiento de datos																█	█	█	█	█	█	█									
Redacción del TFM						█	█																█	█	█	█	█	█	█	█	█

## 2.3. CÁLCULOS/ALGORITMOS

En este apartado se mostrarán todas las ecuaciones y metodología empleada a la hora de obtener los resultados. Se dividirá en cinco apartados: Cálculo de la conversión y de la selectividad, cálculo de las velocidades de reacción, cálculo de las constantes cinéticas y de adsorción, cálculo de la energía de activación, la variación de entalpia y verificación del modelo cinético.

### 2.3.1. Cálculo de la conversión y de la selectividad

Uno de los objetivos del proyecto es determinar qué tipo de conversión y selectividad existe hacia el alcohol furfurílico a las diferentes temperaturas.

Para hallar estos dos parámetros, se utilizarán las Ecuaciones 2, 3 y 4:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$Y_B = \frac{N_B}{N_{A0}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$Y_C = \frac{N_C}{N_{A0}} \cdot 100 \quad (4)$$

Donde el furfural será la especie A, el alcohol furfurílico la especie B, el 2-metilfurano la especie C,  $N_{A0}$  son los moles iniciales del furfural,  $N_A$  los moles finales del furfural,  $N_B$  los moles producidos de alcohol furfurílico y  $N_C$  los moles producidos de 2-metilfurano.

Los moles iniciales de furfural se obtienen mediante la división entre la masa inicial (g) y el peso molecular ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

$$N_{A0} = \frac{m_{A0}}{PM_A} \quad (5)$$

Los moles finales de cualquier especie se obtienen mediante la división entre la masa final (g) y el peso molecular ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de dicha especie:

$$N_A = \frac{m_A}{PM_A} \quad (6)$$

$$N_B = \frac{m_B}{PM_B} \quad (7)$$

$$N_C = \frac{m_C}{PM_C} \quad (8)$$

Por último, para calcular la masa final de cualquier especie, se utilizan las Ecuaciones 9, 10 y 11:

$$m_A = \frac{FR_A \cdot m_{\text{Patrón}} \cdot \text{Área}_A}{\text{Área}_{\text{Patrón}}} \quad (9)$$

$$m_B = \frac{FR_B \cdot m_{\text{Patrón}} \cdot \text{Área}_B}{\text{Área}_{\text{Patrón}}} \quad (10)$$

$$m_C = \frac{FR_C \cdot m_{\text{Patrón}} \cdot \text{Área}_C}{\text{Área}_{\text{Patrón}}} \quad (11)$$

Donde FR es factor de respuesta,  $m_{\text{Patrón}}$  es la masa del patrón interno y Área es un parámetro obtenido por el análisis del cromatógrafo que esta varía en función de la especie detectada.

### 2.3.2. Cálculo de las velocidades de reacción

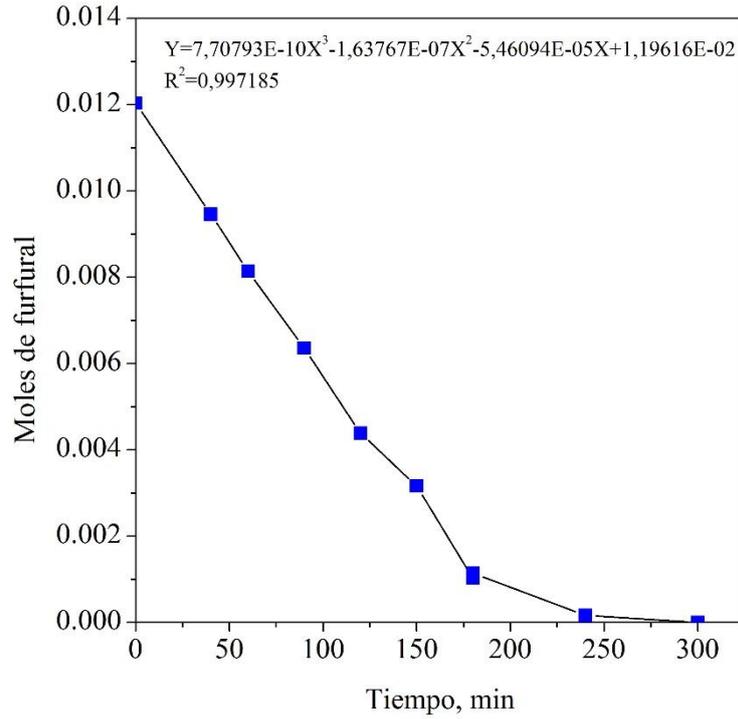
Como se ha mencionado en el apartado de metodología, la reacción química se lleva a cabo en un reactor batch, o comúnmente conocido como reactor discontinuo.

La Ecuación 12 describe la ecuación de diseño de la reacción de velocidad en un reactor batch para el furfural. Generalmente, en el caso de sistemas homogéneos, se suele emplear el volumen, y en el caso de sistemas heterogéneos, la masa del catalizador ( $W_{\text{cat}}$ , g) o bien la superficie exterior de contacto entre las fases ( $S$ ,  $m^2$ ). En este caso, al tratarse de una reacción heterogénea, se ha de empleado como parámetro la cantidad de catalizador.

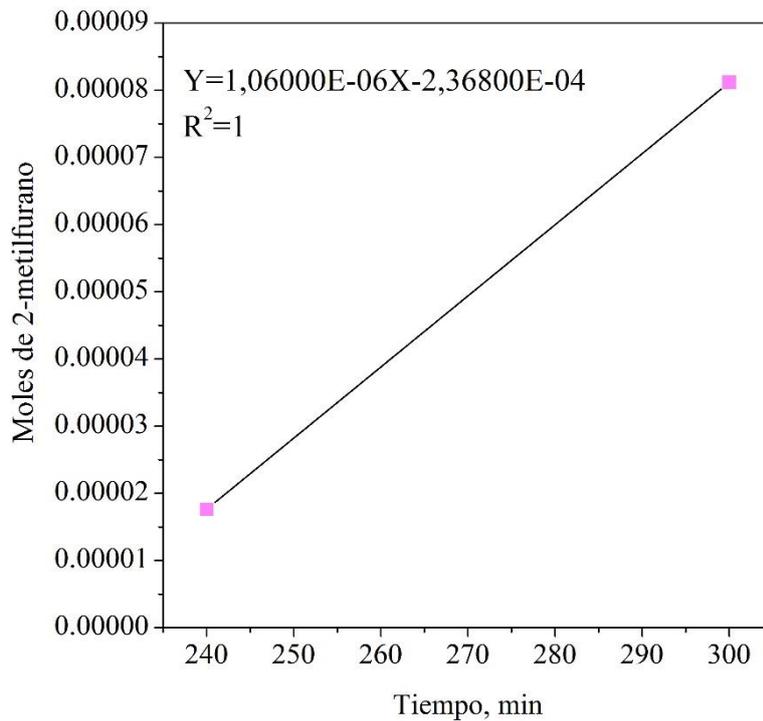
$$r_{\text{Fur}} = \frac{1}{W_{\text{cat}}} \frac{dN_{\text{Fur}}}{dt} \quad (12)$$

Como se puede observar, para obtener las velocidades de reacción a distintos tiempos ha de realizarse la derivada de los moles respecto a la derivada del tiempo. Para ello, se plasman los datos en una gráfica, se ajustan esos datos a una ecuación y se deriva (Figura 26). Finalmente, se sustituyen los valores obtenidos experimentalmente y se obtienen las velocidades de reacción a distintos tiempos.

Por otro lado, en el caso del 2-metilfurano, el procedimiento a seguir es el mismo. No obstante, puesto que la producción de 2-metilfurano es mínima y solo se da a tiempos altos, se ha realizado empleando solo dos valores, como se puede ver en la Figura 27.



**Figura 26.-** Moles de furfural en función del tiempo.



**Figura 27.-** Moles de 2-metilfurano en función del tiempo.

### 2.3.3. Cálculo de las constantes cinéticas y de adsorción

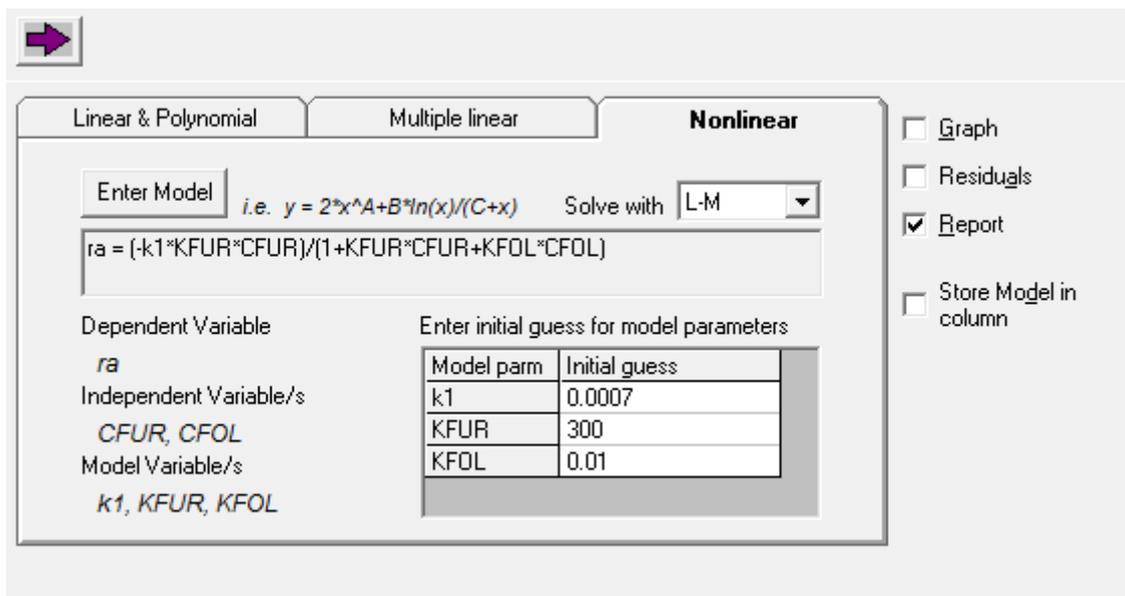
El cálculo de las constantes cinéticas y de adsorción se ha llevado a cabo mediante el programa Polymath. Se trata de un sistema computacional de probada eficacia que ha sido creado específicamente para uso educativo o profesional, permitiendo al usuario aplicar técnicas eficaces de análisis numérico durante la resolución interactiva de problemas en ordenadores personales.

Inicialmente, se definen las velocidades de reacción de desaparición del furfural, la concentración del furfural y la concentración del alcohol furfurílico (Tabla 3).

**Tabla 3.-** Parámetros iniciales.

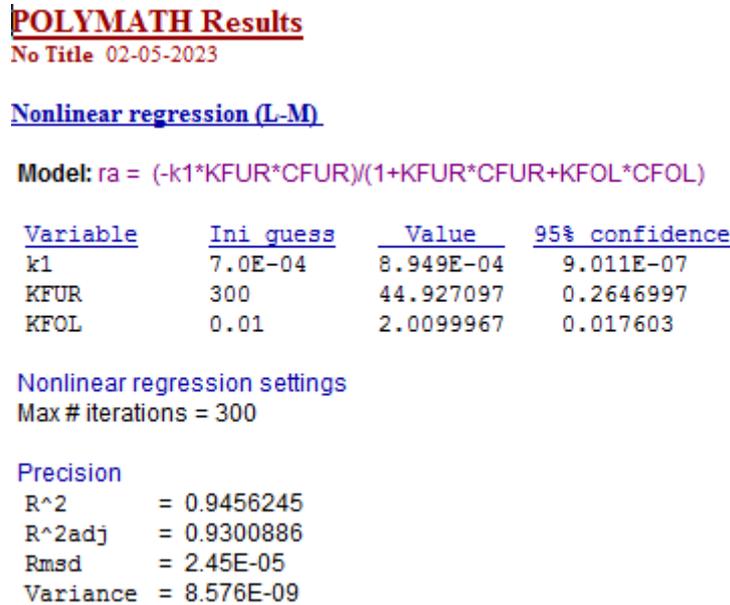
CFUR	CFOL	-ra=d(Na/dt) / Wcat
1.204	0	-0.000779021
0.9458	2.81E-01	-0.000913138
0.814	4.14E-01	-0.000932629
0.6352	5.80E-01	-0.00092969
0.4383	7.62E-01	-0.000858573
0.316	8.76E-01	-0.000738728
0.1019	1.10E+00	-0.000545825
0.1144	1.10E+00	-0.000543522
0.0163	1.20E+00	-3.48432E-07
0	1.20E+00	-4.24929E-05

Posteriormente, se define el modelo de la reacción, los parámetros dependientes e independientes, y, por último, se introduce un valor inicial aproximado a los parámetros variables (Figura 28).



**Figura 28.-** Parámetros a definir.

Definidos todos los parámetros, se inicializa el proceso del cálculo de las constantes cinéticas y de adsorción y se obtienen los resultados para esas condiciones iniciales (Figura 29).

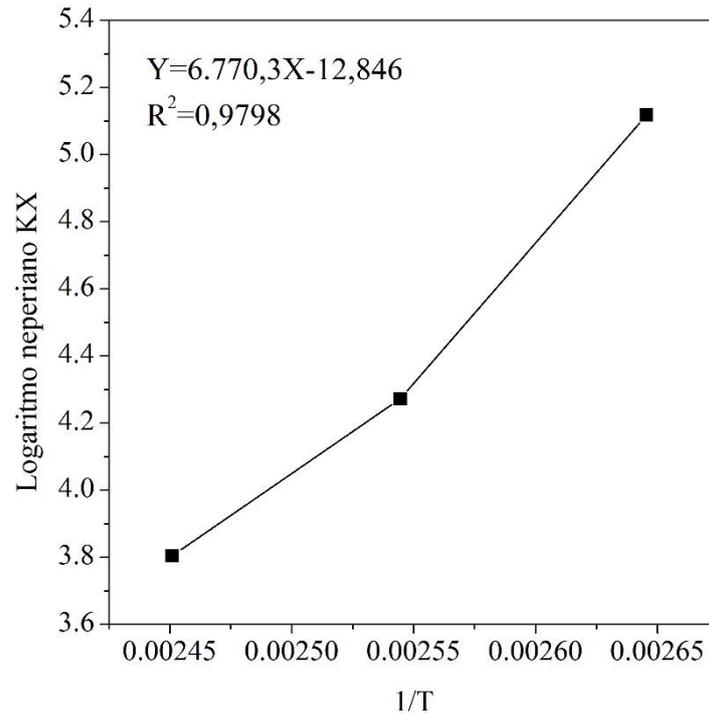


**Figura 29.-** Resultados de las constantes cinéticas y de adsorción.

Al tratarse de un programa que funciona a base de prueba y error, es de suma importancia definir los parámetros en los que se ha puesto el foco para obtener los resultados. Concretamente, son dos parámetros los que revelan cuan preciso los resultados son, el R<sup>2</sup> y el “95 % confidence”. Por un lado, el R<sup>2</sup> determina la precisión de los resultados, es decir, cuanto mayor sea, mejor serán los resultados. Por otro lado, el “95 % confidence” da una estimación de cuánto podría llegar a variar el resultado, es decir, cuanto menor sea mejor. Por ejemplo, en el caso concreto de la Figura 29, se observa que el valor de K<sub>FUR</sub> obtenido es de 44,927 y que el valor de “95 % confidence” es de 0,264. Por ende, existe una probabilidad de que el valor de la K<sub>FUR</sub> varíe en ± 0,264.

### 2.3.4. Cálculo de la activación de energía y la variación de entalpía

Para poder calcular tanto la energía de activación (E<sub>a</sub>) como la variación de la entalpía (ΔH) se necesitan tener los distintos valores de las constantes cinéticas y de adsorción a diferentes temperaturas. Una vez obtenidos estos valores, se obtiene el logaritmo neperiano de las constantes cinéticas y de adsorción y la inversa de la temperatura y se grafican (véase la Figura 30).



**Figura 30.-** Representación de la constante cinética en función de la temperatura.

Posteriormente, se obtienen los parámetros  $(-E_a/R)$  y  $(-\Delta H/R)$  de la ecuación que representa la línea de tendencia, concretamente del valor que acompaña a la X (6.770,3).

Con el parámetro  $(-E_a/R)$  y  $(-\Delta H/R)$  y conociendo el valor de R (8,314 J/mol·K) se obtienen los valores de  $E_a$  y  $\Delta H$ .

### 2.3.5. Verificación del modelo cinético

Una vez calculadas las constantes cinéticas y de adsorción, se procede a verificar que el modelo cinético es correcto. A través del programa *Polymath*, se describe una secuencia de parámetros y ecuaciones los cuales el programa interpretará y proporcionará valores en función de los descritos. Los parámetros y ecuaciones por definir se muestran en la Tabla 4:

**Tabla 4.-** Parámetros o ecuaciones a definir para la validación del modelo cinético.

Ecuaciones/Parametros	Valor inicial
$dNFur/dt = rFur \cdot Wcat$	0.01203
$dNFol/dt = rFol \cdot Wcat$	0
$dNMF/dt = rMF \cdot Wcat$	0
$rFur = -(k1 \cdot KFur \cdot CFur) / (1 + KFur \cdot CFur + KFol \cdot CFol)$	n.a.
$rMF = (k2 \cdot KFol \cdot CFol) / (1 + KFur \cdot CFur + KFol \cdot CFol)$	n.a.
$rFol = -rFur - rMF$	n.a.
$Cfur = NFur/V$	n.a.
$Cfol = NFol/V$	n.a.
$V = 0.010$	n.a.
$Wcat = 0.125$	n.a.

<b>Ecuaciones/Parametros</b>	<b>Valor inicial</b>
k1	n.a.
k2	n.a.
Kfur	n.a.
Kfol	n.a.
$X=100*((0,01203*N_{fur})/0.01203$	n.a.

Una vez obtenidos los datos, estos se grafican y se comparan con los datos experimentales obtenidos. Si los datos experimentales se ajustan correctamente a la tendencia de los datos proporcionados por el programa, se da por valido el modelo cinético.

## 2.4. DESCRIPCIÓN / ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

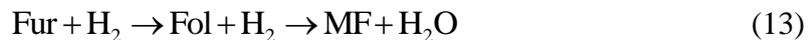
En este apartado se van a analizar todos los resultados obtenidos a lo largo de las distintas pruebas realizadas.

### 2.4.1. Modelo cinético

El hallazgo del modelo cinético mediante el cual ocurren las diferentes reacciones es de suma importancia, pues conociendo todos los parámetros se pueden anticipar parte de los resultados y el comportamiento de la reacción bajo diferentes condiciones.

El modus operandi es el siguiente: inicialmente se propone una reacción, posteriormente se obtienen las constantes de esa reacción y finalmente se verifica.

En este caso, la reacción química por la cual el furfural se convierte en alcohol furfurílico es la siguiente:



Como se puede observar, la premisa es que el furfural reacciona inicialmente con el hidrógeno produciendo alcohol furfurílico, el cual a su vez reacciona con el hidrógeno presente para producir 2-metilfurano. No obstante, cabe mencionar que la producción de 2-metilfurano únicamente se da a altas temperaturas.

Al tratarse de una reacción heterogénea, antes de obtener las reacciones superficiales de los compuestos, han de hallarse las reacciones de adsorción, desorción y el balance de centros activos.

#### 3.6.1.1. Adsorción del furfural

La Ecuación 14 representa la reacción que define el proceso de adsorción del furfural sobre el catalizador. La letra S representa un sitio activo propio del catalizador, mientras que la combinación de S con otra palabra o letra (por ejemplo, Fur·S) indica que hay una unidad de la especie adsorbida sobre el centro activo S.



Desarrollando la ecuación de la reacción de adsorción del furfural se obtiene la Ecuación 15 [12]:

$$r_{\text{Ad-Fur}} = k_{\text{Fur}} C_{\text{Fur}} C_{\text{V}} - k_{-\text{Fur}} C_{\text{Fur}} \text{S} \quad (15)$$

Donde  $k_{\text{Fur}}$  es la constante de tasa de adsorción ( $\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_{\text{Fur}}$  es la concentración del furfural,  $C_{\text{V}}$  es la concentración molar de sitios vacíos ( $\text{mol} \cdot \text{gcat}^{-1}$ ) y  $k_{-\text{Fur}}$  es la constante de desorción ( $\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Dividiendo la constante de adsorción entre la constante de desorción se obtiene la constante de equilibrio de adsorción (Ecuación 16):

$$K_{\text{Fur}} = \frac{k_{\text{Fur}}}{k_{-\text{Fur}}} \quad (16)$$

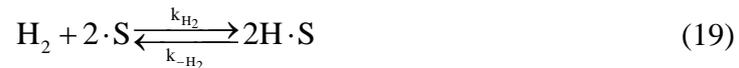
Por último, sustituyendo la constante de equilibrio de adsorción en la Ecuación 15, se obtiene la Ecuación 17. Además, si se establece que la velocidad de adsorción del furfural entre la constante de adsorción es igual a 0, se obtiene la concentración del furfural adsorbido en un centro activo (Ecuación 18):

$$r_{\text{Ad-Fur}} = k_{\text{Fur}} \left( C_{\text{Fur}} C_V - \frac{C_{\text{Fur-S}}}{K_{\text{Fur}}} \right) \quad (17)$$

$$\frac{r_{\text{Ad-Fur}}}{k_{\text{Fur}}} \square 0 \rightarrow C_{\text{Fur-S}} = K_{\text{Fur}} C_{\text{Fur}} C_V \quad (18)$$

### 3.6.1.2. Adsorción del hidrógeno

El proceso de adsorción del hidrógeno sobre los centros activos es similar al del furfural. No obstante, al tratarse de un elemento diatómico, se ha supuesto que el hidrógeno primeramente se disocia y posteriormente se adsorbe sobre los centros activos (Ecuación 19) [12].



Desarrollando la ecuación de la reacción de adsorción del hidrógeno se obtiene la siguiente expresión:

$$r_{\text{Ad-H}_2} = k_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2} C_V^2 - k_{-\text{H}_2} C_{\text{H} \cdot \text{S}}^2 \quad (20)$$

Donde  $k_{\text{H}_2}$  es la constante de tasa de adsorción ( $\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_{\text{H}_2}$  es la concentración del furfural,) y  $k_{-\text{H}_2}$  es la constante de desorción ( $\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Dividiendo la constante de adsorción entre la constante de desorción se obtiene la constante de equilibrio de adsorción:

$$K_{\text{H}_2} = \frac{k_{\text{H}_2}}{k_{-\text{H}_2}} \quad (21)$$

Por último, sustituyendo la constante de equilibrio de adsorción en la Ecuación 19, se obtiene la Ecuación 22. Además, si se establece que la velocidad de adsorción del hidrógeno entre la constante de adsorción es igual a 0, se obtiene la concentración de hidrógeno adsorbido en un centro activo (Ecuación 23):

$$r_{\text{Ad-H}_2} = k_{\text{H}_2} \left( C_{\text{H}_2} C_V^2 - \frac{C_{\text{H} \cdot \text{S}}^2}{K_{\text{H}_2}} \right) \quad (22)$$

$$\frac{r_{\text{Ad-H}_2}}{k_{\text{H}_2}} \square 0 \rightarrow C_{\text{H}_2\text{S}} = C_{\text{V}} \sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}} \quad (23)$$

### 3.6.1.3. Desorción del alcohol furfurílico

El proceso de desorción es el proceso inverso al proceso de adsorción. En este caso, se parte de la base de que las moléculas del alcohol furfurílico se encuentran adsorbidas en los centros activos y se desea separar estas moléculas para obtener el producto (Ecuación 24).



La Ecuación 24 muestra la velocidad de reacción de desorción del alcohol furfurílico [12]:

$$r_{\text{D-Fol}} = k_{\text{Fol}} C_{\text{Fol}} \text{S} - k_{-\text{Fol}} C_{\text{Fol}} C_{\text{V}} \quad (25)$$

Donde  $k_{\text{Fol}}$  es la constante de desorción del alcohol furfurílico y  $C_{\text{Fol}}$  es la concentración.

Dividiendo la constante de desorción entre la constante de adsorción se obtiene la constante de equilibrio de desorción que es la inversa de la adsorción:

$$K_{\text{H}_2} = \frac{k_{\text{H}_2}}{k_{-\text{H}_2}} \quad (26)$$

Por último, sustituyendo la constante de equilibrio de desorción en la Ecuación 24, se obtiene la Ecuación 27. Además, si se establece que la velocidad de desorción del alcohol furfurílico entre la constante de adsorción es igual a 0, se obtiene la concentración de alcohol furfurílico adsorbido en un centro activo (Ecuación 28):

$$r_{\text{D-Fol}} = k_{\text{Fol}} \left( C_{\text{Fol} \cdot \text{S}} - \frac{C_{\text{Fol}} C_{\text{V}}}{K_{\text{Fol}}} \right) \quad (27)$$

$$\frac{r_{\text{D-Fol}} \square 0}{k_{\text{Fol}}} \rightarrow C_{\text{Fol} \cdot \text{S}} = \frac{C_{\text{Fol}} C_{\text{V}}}{K_{\text{Fol}}} \quad (28)$$

### 3.6.1.4. Desorción del 2-metilfurano

La Ecuación 29 describe la desorción del del 2-metilfurano:



La Ecuación 30 muestra la velocidad de reacción de desorción del 2-metilfurano [12]:

$$r_{\text{D-MF}} = k_{\text{MF}} C_{\text{MF}} \text{S} - K_{-\text{MF}} C_{\text{MF}} C_{\text{V}} \quad (30)$$

Donde  $k_{\text{Fol}}$  es la constante de desorción del alcohol furfurílico y  $C_{\text{Fol}}$  es la concentración.

Dividiendo la constante de desorción entre la constante de adsorción se obtiene la constante de equilibrio de desorción:

$$K_{MF} = \frac{k_{MF}}{k_{-MF}} \quad (31)$$

Por último, sustituyendo la constante de equilibrio de desorción en la Ecuación 29, se obtiene la Ecuación 32. Además, si se establece que la velocidad de desorción del 2-metilfrano entre la constante de adsorción es igual a 0, se obtiene la concentración de 2-metilfrano adsorbido en un centro activo (Ecuación 33):

$$r_{D-MF} = k_{MF} \left( C_{MF,S} - \frac{C_{MF} C_V}{K_{MF}} \right) \quad (32)$$

$$\frac{r_{D-MF}}{k_{MF}} \square 0 \rightarrow C_{MF,S} = \frac{C_{MF} C_V}{K_{MF}} \quad (33)$$

### 3.6.1.5. Balance de huecos

La concentración molar total de los sitios activos se define como la suma de los centros activos vacíos más los centros activos ocupados (Ecuación 34). En este caso, los centros activos ocupados serán aquellos que estén ocupados por furfural, hidrógeno, alcohol furfurílico o 2-metilfrano.

$$C_t = C_V + C_{Fur} \cdot S + C_{H_2} \cdot S + C_{Fol} \cdot S + C_{MF} \cdot S \quad (34)$$

Si se sustituyen las Ecuaciones 17, 22, 27 y 32 en la Ecuación 33, se obtiene la siguiente expresión [12]:

$$C_t = C_V + K_{Fur} C_{Fur} C_V + C_V \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + \frac{C_{Fol} C_V}{K_{Fol}} + \frac{C_{MF} C_V}{K_{MF}} \quad (35)$$

Aplicando factor común a la concentración de centros activos vacíos y despejándolo a un lado de la ecuación, se obtienen las Ecuaciones 36 y 37:

$$C_t = C_V \cdot \left( 1 + K_{Fur} C_{Fur} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + \frac{C_{Fol}}{K_{Fol}} + \frac{C_{MF}}{K_{MF}} \right) \quad (36)$$

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_{Fur} C_{Fur} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + \frac{C_{Fol}}{K_{Fol}} + \frac{C_{MF}}{K_{MF}}} \quad (37)$$

Finalmente, sustituyendo las constantes de equilibrio de desorción del alcohol furfurílico y del 2-metilfrano por las de adsorción, es decir, la ecuación inversa, se obtiene la siguiente expresión:

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_{Fur} C_{Fur} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{Fol} C_{Fol} + K_{MF} C_{MF}} \quad (38)$$

### 3.6.1.6. Reacción superficial

Una vez definidas todas las reacciones de adsorción, desorción y balance de huecos, se definen las reacciones superficiales de los compuestos. Para ello, teniendo presente la ecuación de la reacción inicial (irreversible), se define la ecuación de reacción de desaparición del furfural:

$$r_{Fur} = -k_1 C_{Fur} S C_{H_2} \quad (39)$$

Si se sustituyen las ecuaciones 18 y 23 en la anterior, se obtiene la Ecuación 40:

$$r_{Fur} = \frac{-k_1 K_{Fur} C_{Fur} C_{H_2} C_t}{1 + K_{Fur} C_{Fur} + K_{Fol} C_{Fol} + K_{MF} C_{MF} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \quad (40)$$

Debido a que la presión de hidrógeno y la cantidad de centros activos totales es constante y que la presencia de 2-metilfurano es prácticamente inexistente en el rango de temperaturas de operación, se obtiene la reacción de desaparición del furfural final:

$$r_{Fur} = \frac{-k_1 K_{Fur} C_{Fur}}{1 + K_{Fur} C_{Fur} + K_{Fol} C_{Fol}} \quad (41)$$

En el caso del alcohol furfúrico, la reacción de velocidad es la siguiente:

$$r_{Fol} = \frac{k_1 K_{Fur} C_{Fur}}{1 + K_{Fur} C_{Fur} + K_{Fol} C_{Fol}} - \frac{k_2 K_{Fol} C_{Fol}}{1 + K_{Fur} C_{Fur} + K_{Fol} C_{Fol}} \quad (42)$$

$$r_{MF} = \frac{k_2 K_{Fol} C_{Fol}}{1 + K_{Fur} C_{Fur} + K_{Fol} C_{Fol}} \quad (43)$$

## 2.4.2. Pasivación del catalizador

La pasivación es una técnica que permite crear una película protectora alrededor del catalizador, reduciendo los efectos derivados del oxígeno presente en la atmosfera, así como la oxidación superficial de las partículas del metal principal, que en este caso es el cobre.

Por lo general, para que una reacción suceda esta necesita una cantidad de energía inicial, denominada como energía activa. Esta energía activa le proporciona el catalizador, siempre y cuando el metal principal este en su estado metálico. En caso de estar en estado oxidado, el catalizador no actuará como detonante y no se podrá llevar a cabo la reacción.

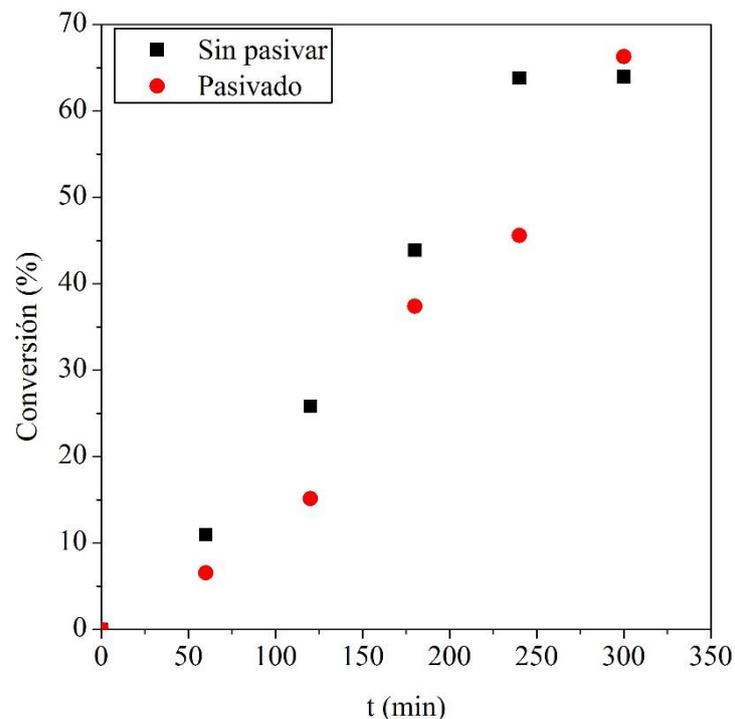
La pasivación del catalizador se realiza durante el tratamiento de reducción del catalizador en el horno horizontal. Inicialmente, tanto el caudal de hidrógeno como el de nitrógeno están operativos. No obstante, una vez ha transcurrido el periodo de reducción

del catalizador, se cierra el paso de hidrógeno mientras se mantiene el caudal de nitrógeno.

Si bien es verdad que el uso inmediato del catalizador tras el tratamiento de reducción presenta unas producciones de alcohol furfurílico superiores, la estabilidad de este es inferior. No solo eso, cualquier tiempo de exposición al aire perjudicaría más al catalizador no pasivado que al pasivado, puesto que el pasivado posee la película protectora anteriormente mencionada. Por último, cabe destacar que, en caso de almacenar el catalizador en hexano para su posterior uso, el catalizador pasivado retendrá con mayor facilidad las partículas del metal activo en su estado metálico.

Por todo ello, y por ir en consonancia con previos experimentos, todos los experimentos realizados se han llevado a cabo tras la pasivación del catalizador.

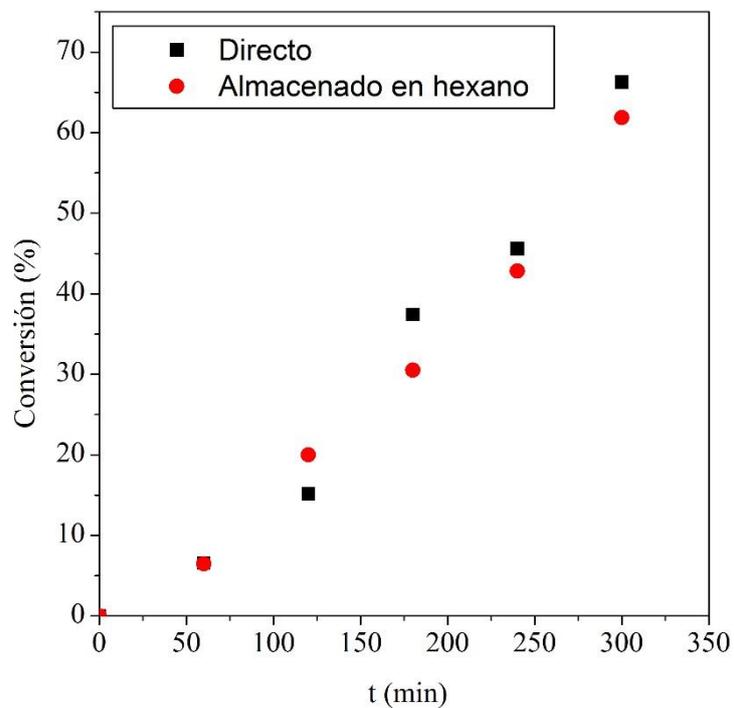
A continuación, se muestran las conversiones obtenidas a distintos tiempos para el uso de catalizadores pasivados y no pasivados.



**Figura 31.-** Conversiones para catalizadores pasivados y sin pasivar.

La Figura 31 muestra la conversión del furfural a la temperatura de 105 °C empleando catalizadores pasivados y sin pasivar. Como se puede observar, la producción del catalizador pasivado (rojo) es menor frente a la del catalizador sin pasivar (negro). Esto se debe a que durante el proceso de pasivación se pierden centros activos de las partículas metálicas a costa de obtener la protección que la película forma. No obstante, se observa que, tras 5 horas de experimento, la producción del catalizador pasivado es superior, probablemente atribuido a su mayor estabilidad.

Por otro lado, el catalizador puede preservarse durante unos días almacenándolo en un recipiente lleno de hexano. No obstante, como se puede observar en la Figura 32, almacenar el catalizador en hexano puede alterar levemente la actividad del catalizador. Por ello, es recomendable mantener el catalizador en hexano el menor tiempo posible.

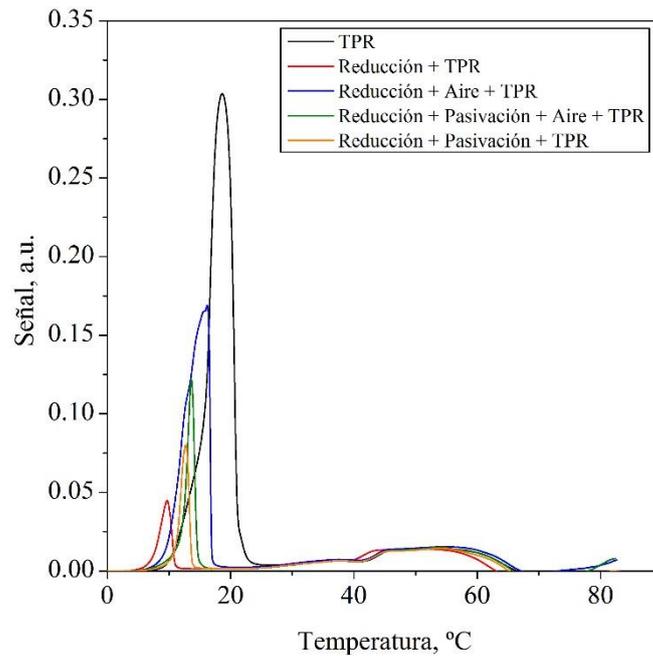


**Figura 32.-** Conversiones para catalizadores empleados directamente y almacenados en hexano.

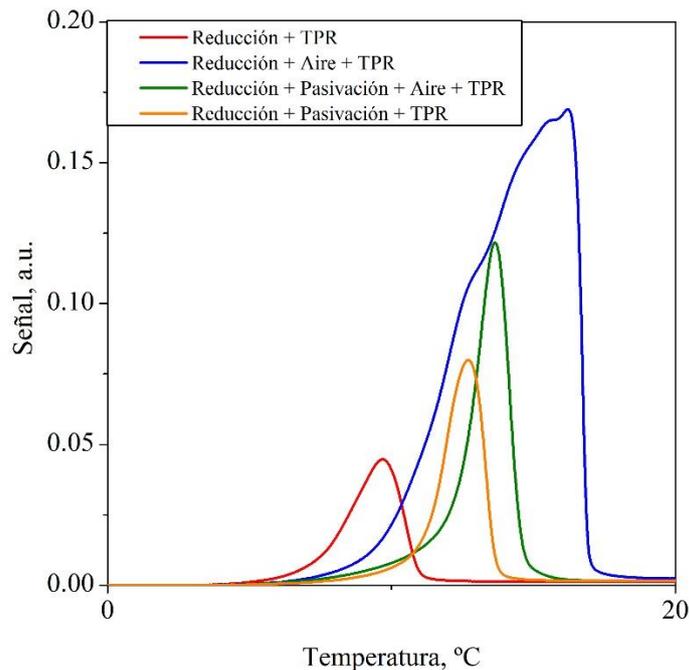
### 2.4.3. Reducción a temperatura programada

Como se ha mencionado anteriormente, la reducción a temperatura programada es una técnica que tiene como objetivo hallar las condiciones óptimas para la reducción, proporcionando información acerca del número y tipo de especies reducibles, la temperatura a la que se reducen, las interacciones formadas entre el metal y el soporte y las cinéticas de reducción.

A continuación, la Figura 33 y 34 muestran los resultados obtenidos tras la ejecución de los 5 ensayos diferentes.



**Figura 33.-** Ensayos H<sub>2</sub>-TPR.



**Figura 34.-** Ensayos H<sub>2</sub>-TPR (excluyendo el ensayo solo TPR).

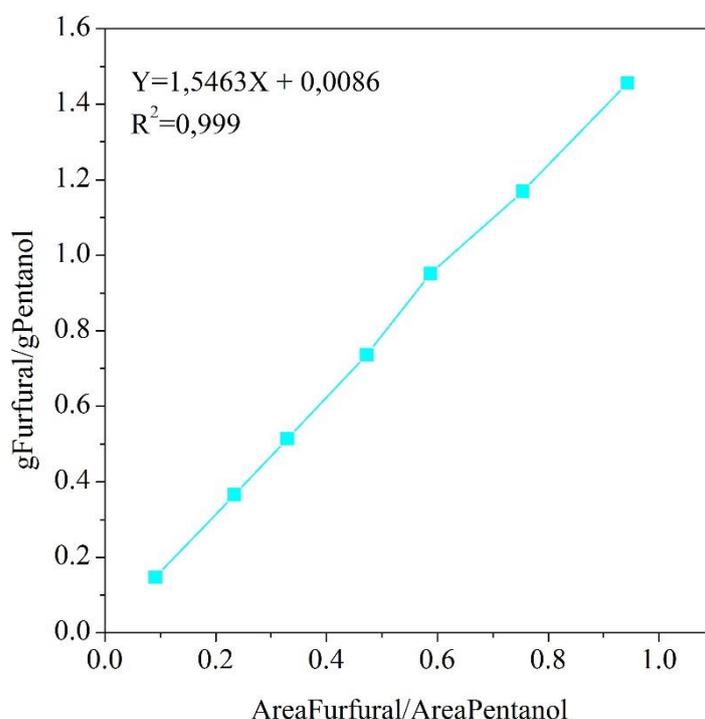
Como se puede observar en la Figura 33 y 34, el H<sub>2</sub>-TPR normal presenta un consumo de hidrógeno a una temperatura de 100-250 °C, indicando que para ese determinado rango de temperatura el catalizador, o, mejor dicho, el cobre, se encontrara en su forma metálica. No obstante, el ensayo en el que se realiza una reducción previa a la reducción a temperatura programada presenta un pequeño consumo de hidrogeno a la temperatura de 100 °C, dando a entender que, durante los experimentos llevados a cabo, parte del cobre se encontraba en su estado oxidado, reduciendo la producción de alcohol furfurílico.

Por otro lado, se observa que el ensayo en el que se ha realizado la pasivación (naranja) muestra un mayor consumo de hidrogeno frente al anteriormente mencionado (rojo), probablemente debido a la película protectora formada durante este proceso.

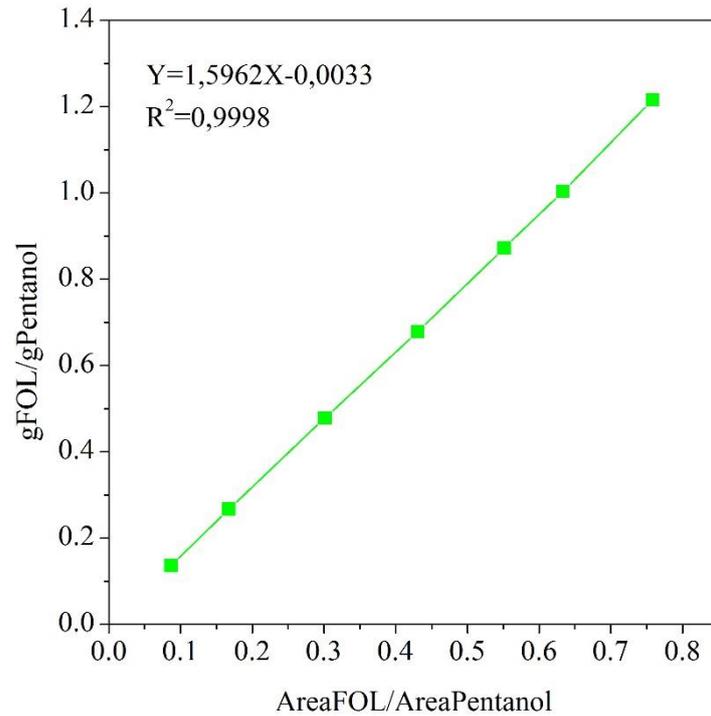
Finalmente, si se observan los ensayos en los que se ha realizado la circulación de aire, se puede apreciar un mayor consumo de hidrógeno debido a la oxidación del cobre. No obstante, si se comparan ambos ensayos entre sí (azul y verde), se puede observar que aquel en el que se ha realizado la etapa de pasivación presenta un menor consumo, demostrando que la pasivación es capaz de proteger al catalizado frente atmosferas oxigenadas.

#### 2.4.4. Resultados de la calibración

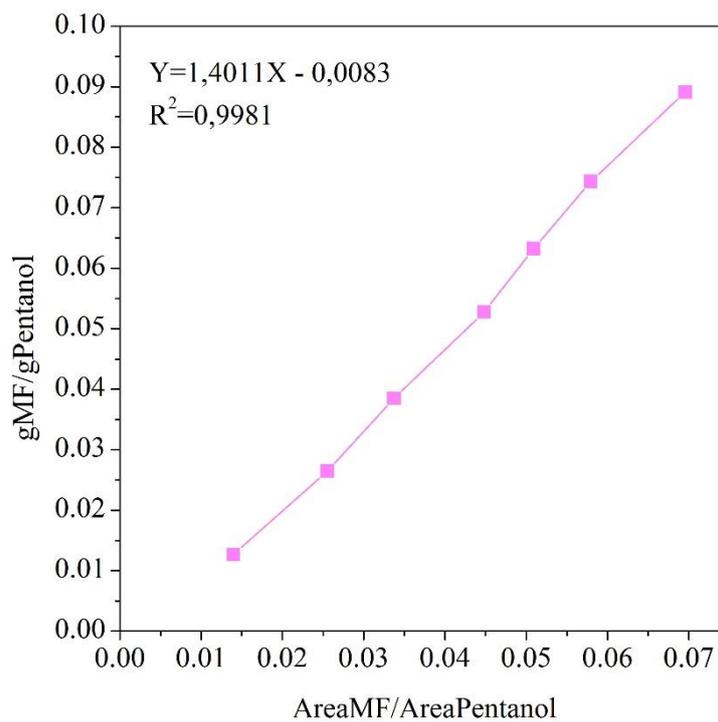
A continuación, se muestran los gráficos a partir de los cuales se han obtenido los factores de respuesta del alcohol furfurílico, furfural y 2-metilfurano.



**Figura 35.-** Calibración del furfural.



**Figura 36.-** Calibración del alcohol furfurílico.



**Figura 37.-** Calibración del 2-metilfurano.

Como se puede observar en las Figuras 34, 35 y 36, los tres gráficos se ajustan perfectamente a una línea recta, obteniendo en el peor de los casos una  $R^2$  de 0,9981. Por otro lado, el valor del factor de respuesta para el furfural, alcohol furfurílico y 2-metilfurano es de 1,5463, 1,5962 y 1,4011 respectivamente.

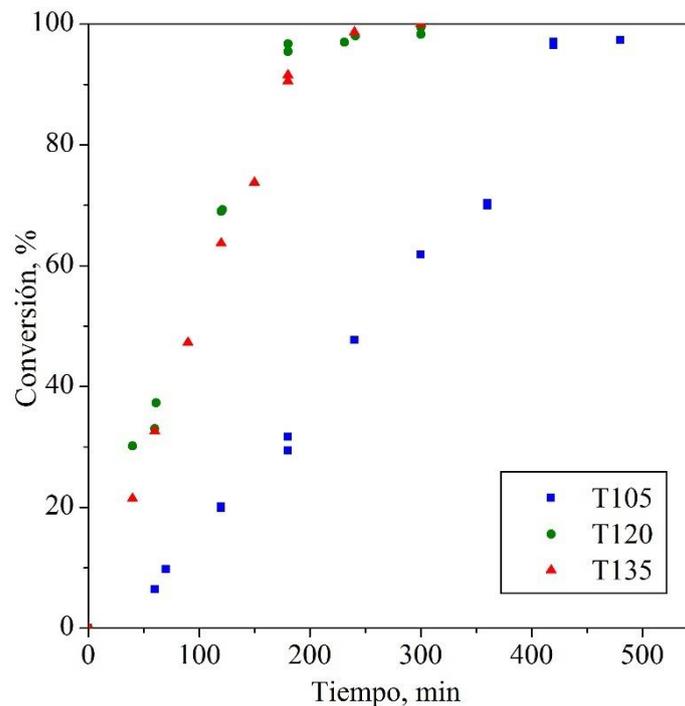
### 2.4.5. Análisis de la conversión y selectividad

Mientras que la conversión define la fracción del furfural que ha reaccionado con el hidrógeno para formar los productos, la selectividad indica que porcentaje del furfural se ha transformado en alcohol furfurílico o en 2-metilfurano (Ecuaciones 2, 3 y 4). En este caso, cuanto mayor sea la conversión mayor cantidad de producto se habrá obtenido, por ello, es indispensable obtener altas conversiones. Por otro lado, interesa obtener la mayor selectividad posible hacia el alcohol furfurílico ya que es el producto principal a obtener.

Otro parámetro presente a tener en cuenta es el tiempo de reacción. Cuanto mayor sea la conversión obtenida en el menor tiempo posible, menores serán los gastos de producción. No obstante, cabe destacar que en ciertas ocasiones el producto deseado requiere de un mayor tiempo de reacción, por ende, en ese caso será más interesante prolongar el tiempo de reacción.

Por último, la cantidad de catalizador empleada tiene un impacto directo sobre la conversión. Es decir, cuanta más cantidad de catalizador se emplee, más cantidad de sitios activos habrá disponibles y por ende la reacción ocurrirá antes.

A continuación, se muestra la Figura 37 y la Tabla 5 donde se presentan los resultados obtenidos.



**Figura 38.-** Conversiones para distintas temperaturas.

**Tabla 5.-** Valores de conversión a distintas temperaturas.

T 105 °C		T 120 °C		T 135 °C	
Tiempo, min	X (%)	Tiempo, min	X (%)	Tiempo, min	X (%)
0	0,0	0	0,0	0	0
60	6,46	40	30,15	40	21,43
70	9,81	60	35,17	60	32,58
120	19,99	120	69,12	90	47,23
180	30,53	180	96,05	120	63,69
240	47,65	231	96,98	150	73,75
300	61,87	241	98,05	180	91,03
360	70,15	300	98,86	240	98,65
420	96,81	-	-	300	100
480	97,33	-	-	-	-

Como se puede observar en la Figura 37, la conversión para las tres temperaturas alcanza más del 98 %. Sin embargo, se observa que la conversión del furfural a la temperatura de 105 °C es más lenta frente a las temperaturas de 120 y 135 °C. De hecho, tras 5 h de experimento, la conversión a 105 °C es de 61,87 %, mientras que para las temperaturas de 120 y 135 °C es de 98,87 y 100 %. Es más, para que se alcancen estas conversiones a 105 °C, hacen falta un total de 2-3 horas más de reacción.

Por otro lado, se observa que la conversión a 120 y 135 °C es bastante similar. No obstante, cabe destacar que los experimentos realizados a 120 °C llevan una cantidad de 0,125 g de catalizador, mientras que los realizados a 135 °C emplean 0,05 g. Por ello, se concluye que, a mayor temperatura y cantidad de catalizador, obviamente, más rápida será la reacción.

Por último, si bien es verdad que a 135 °C la selectividad hacia el 2-metilfurano aumenta mínimamente y decae ligeramente hacia el alcohol furfúrico, para los tres casos, la selectividad hacia el alcohol furfúrico es superior al 99 %.

**Tabla 6.-** Valores de selectividad a distintas temperaturas.

T 105 °C		T 120 °C		T 135 °C	
Tiempo, min	Y (%)	Tiempo, min	Y (%)	Tiempo, min	Y (%)
0	0,00	0	0,00	0	0
60	8,69	40	29,29	40	23,34
70	11,59	60	38,48	60	34,26
120	23,10	120	70,56	90	48,17
180	31,50	180	94,86	120	63,08
240	46,85	231	98,64	150	72,74
300	56,54	241	99,44	180	90,77
360	70,40	300	100,72	240	99,13
420	97,30	-	-	300	99,09
480	100,17	-	-	-	-

#### 2.4.6. Resultado de los cálculos de las constantes cinéticas/adsorción

A continuación, la Tabla 7 muestra los valores obtenidos de las distintas constantes cinéticas y de adsorción a diferentes temperaturas. Estas constantes han sido calculadas siguiendo la metodología explicada en el apartado “2.3.3. Cálculo de las constantes cinéticas y de adsorción”.

**Tabla 7.-** Valores de las constantes cinéticas y de adsorción a diferentes temperaturas.

<b>T (°C)</b>	105	120	135
<b>T (K)</b>	378	393	408
<b>k<sub>1</sub> (mol/g·min)</b>	2,17E-04	6,53E-04	8,95E-04
<b>k<sub>2</sub> (mol/g·min)</b>	-3,07E-04	5,98E-06	2,36E-05
<b>K<sub>FUR</sub> (L/mol)</b>	166,95	71,69	44,92
<b>K<sub>FOL</sub> (L/mol)</b>	21,19	14,31	2,0099

Como se puede observar, a medida que la temperatura incrementa, tanto la  $k_1$  como la  $k_2$  aumentan, mientras que la  $K_{Fur}$  y  $K_{Fol}$  disminuyen. Esta disminución de las constantes de adsorción ocurre debido a que, al aumentar la temperatura, aumenta la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, favoreciendo la ruptura de enlaces, y, por ende, la desorción.

Por otro lado, se observa que el valor de  $k_2$  para la temperatura de 105 °C es negativo. Este valor no tiene sentido ya que a mayor tiempo de reacción mayor producción de 2-metilfurano. No obstante, debido a que a temperaturas tan bajas la producción de 2-metilfurano es inexistente y que el MTHF empleado tenía de base una pequeña fracción de 2-metilfurano, puede haberse dado el caso de que la disolución del reactor que ha reaccionado durante 420 minutos tuviese más 2-metilfurano que aquel ha reaccionado 480 minutos, dando un valor negativo para la  $k_2$ .

#### 2.4.7. Cálculo de la activación de energía y la variación de la entalpía

A continuación, se muestran los valores de la activación de energía y la variación de la entalpía para las diferentes constantes cinéticas y de adsorción. No obstante, cabe recalcar que la activación de energía únicamente la presentan las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$ , mientras que la variación de la entalpía únicamente se les atribuye a las constantes de adsorción  $K_{Fur}$  y  $K_{Fol}$ .

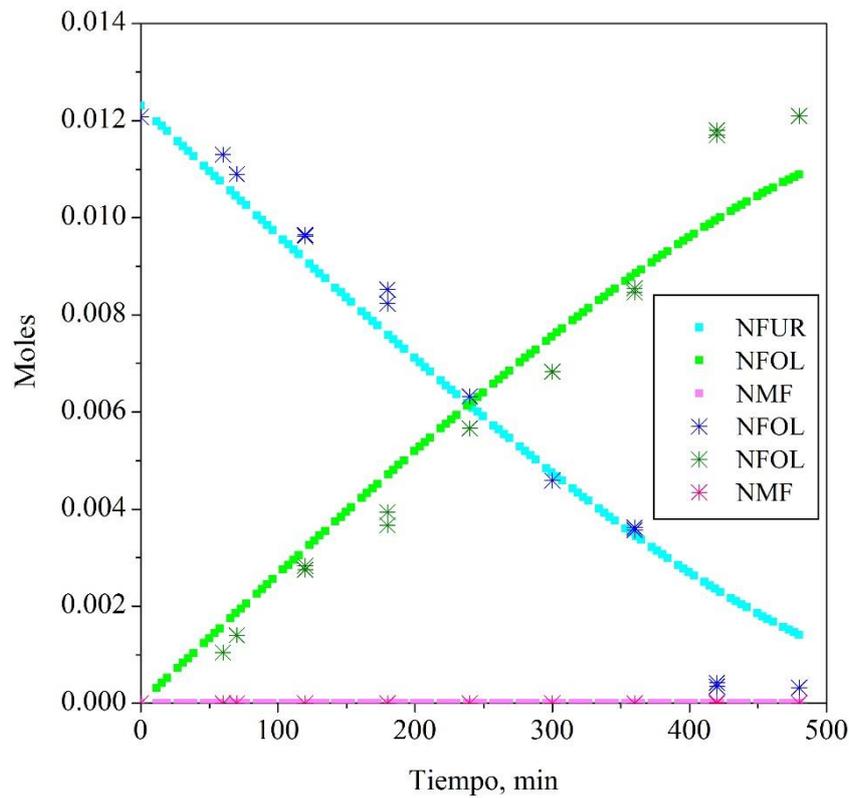
**Tabla 8.-** Valores de la activación de energía y la variación de entalpía.

Constantes cinéticas	<b>k<sub>1</sub></b>	<b>k<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>Fur</sub></b>	<b>K<sub>Fol</sub></b>
<b>-Ea/R</b>	-7.332	-14.680	-	-
<b>-AH°/R</b>	-	-	6.770,3	12.000
<b>Ea (Kcal/mol)</b>	14,56	29,19	-	-
<b>AH° (Kcal/mol)</b>	-	-	-13,44	-23,83
<b>Ln A</b>	11,07	25,37	-	-
<b>A</b>	64.721,66	1.0397E+11	-	-

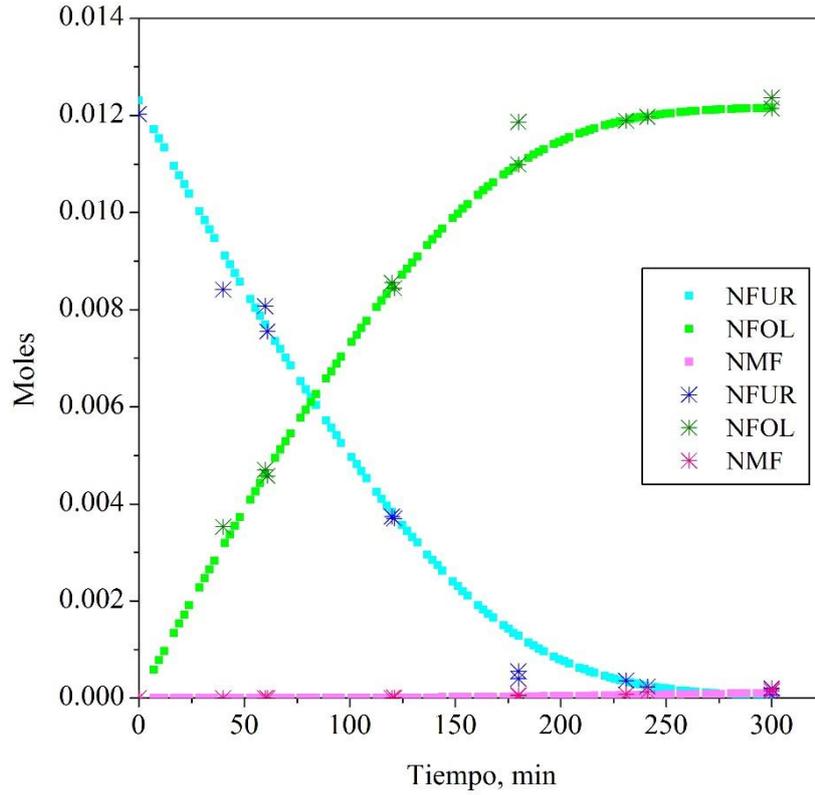
### 2.4.8. Validación del modelo cinético

Una vez calculado el mecanismo de reacción o modelo cinético además de las constantes cinéticas, se procede a validar el modelo. Para ello, se introducen en el polymath los parámetros/ecuaciones definidas en la Tabla 4 y se obtienen los valores de los parámetros definidos en función del tiempo. Por último, se grafican estos datos junto a los datos experimentales y se comprueba que los datos experimentales se ajusten adecuadamente a los datos emitidos por el programa.

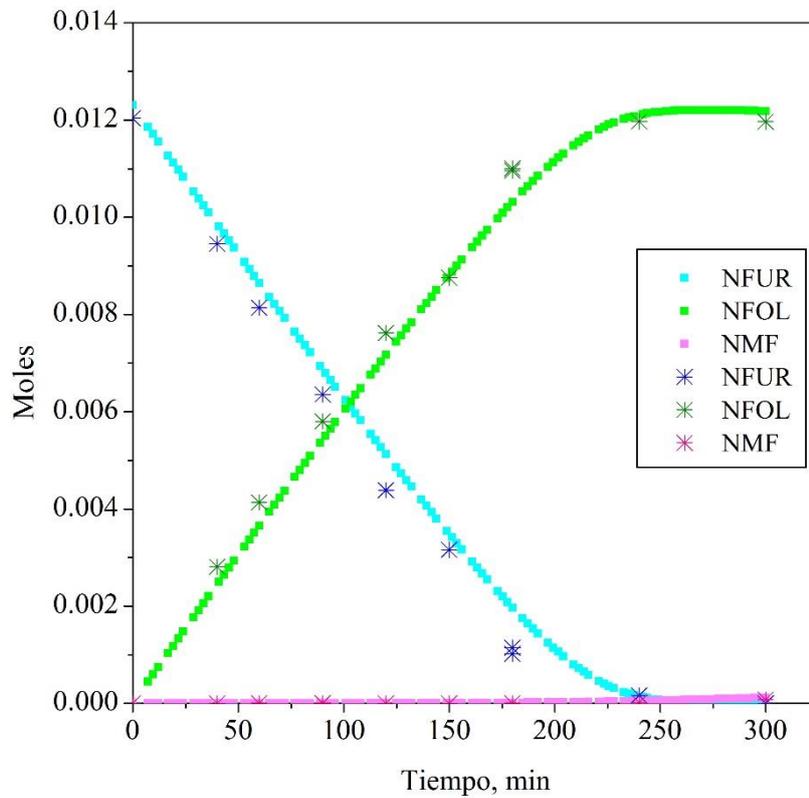
A continuación, las Figuras 38, 39 y 40 muestran los valores obtenidos por el programa junto a los datos experimentales para las distintas temperaturas. Se ha optado por el color azul para representar los moles de furfural, por el color verde para los moles de alcohol furfúrico y por el color rosa para los moles de 2-metilofurano. Además, mientras que los datos representados con un cuadro hacen referencia a los datos obtenidos por el polymath, los datos representados con un asterisco hacen referencia a los datos experimentales.



**Figura 39.-** Validación del modelo cinético a 105 °C.



**Figura 40.-** Validación del modelo cinético a 120 °C.



**Figura 41.-** Validación del modelo cinético a 135 °C.

Como se puede observar en las Figuras 38, 39 y 40, en líneas generales, los datos experimentales obtenidos tras la ejecución de los experimentos se ajustan en gran medida a los datos proporcionados por el programa *Polymath*. De los tres modelos cinéticos, los datos experimentales que mejor se ajustan son los referentes a las temperaturas de 120 y 135 °C, por lo que se valida el modelo cinético. Por otro lado, pese a que los datos experimentales obtenidos a 105 °C muestran una mayor desviación en comparación con los datos experimentales obtenidos a 120 y 135 °C, concretamente los últimos dos valores, se puede dar por válido el modelo cinético. De esta manera, se concluye que el modelo cinético propuesto en el apartado “2.4.1. Modelo cinético” es un modelo válido.

### 3. ASPECTOS ECONÓMICOS

#### 3.1. DESCRIPCIÓN DEL PRESUPUESTO

##### 3.1.1. Costes de formación del alumnado

A continuación, se muestran los costes asociados a la formación del estudiante. Como se puede observar, un total de tres profesores han tomado parte en ello. No obstante, las horas dedicadas por cada uno de los profesores han variado considerablemente.

**Tabla 9.-** Costes de formación del alumnado.

Personal	Coste (€/h)	Días	Horas	Coste total (€)
Profesor 1	50,00 €	5	5	250,00 €
Profesor 2	50,00 €	10	10	500,00 €
Profesor 3	50,00 €	40	160	8.000,00 €
Estudiante	10,00 €	90	720	7.200,00 €
<b>TOTAL</b>				<b>15.950,00 €</b>

##### 3.1.2. Costes de los reactivos

A continuación, se muestran los costes a los reactivos empleados en el proyecto, concretamente, los costes asociados al furfural, alcohol furfurílico, 2-metilotetrahidrofurano, 2-metilfurano, 1-pentanol, acetona, hidrógeno y hexano.

**Tabla 10.-** Costes de los reactivos.

Reactivo	Coste (€/L)	Cantidad (mL)	Total (€)
Furfural	66,70 €	200	13,34 €
Alcohol furfurílico	46,78 €	20	0,94 €
2-Metiltetrahidrofurano	221,00 €	1.000	221,00 €
2-Metilofurano	328,00 €	150	49,20 €
1-Pentanol	124,00 €	50	6,20 €
Acetona	52,00 €	500	26,00 €
Hidrógeno	5,00 €	2.000	10,00 €
Hexano	143,00 €	150	21,45 €
<b>TOTAL</b>			<b>348,13 €</b>

##### 3.1.3. Costes de los materiales

A continuación, en la Tabla 11 se muestran todos los costes atribuidos a los materiales de laboratorio.

**Tabla 11.-** Costes de los materiales.

Material	Coste (€/unidad)	Cantidad (mL)	Total (€)
Pipetas	0,10 €	50	4,93 €
Viales	0,15 €	100	15,00 €
Guantes	0,03 €	100	3,25 €
Tapones	0,13 €	100	13,48 €
Jeringas	0,06 €	100	5,53 €
Filtros	0,09 €	100	8,90 €
<b>TOTAL</b>			<b>51,09 €</b>

### 3.1.3. Amortización

A continuación, en la Tabla 12 se incluyen los costes de amortización de los equipos de laboratorio empleados:

**Tabla 12.-** Amortización de los equipos.

Equipo	Unidades	Coste (€/Unidad)	Coste total (€)	Vida útil (años)	Coste diario (€/día)	Días de uso	Amortización (€)
Reactores	5	5.000,00 €	25.000,00 €	10	10,00 €	15	150,00 €
Balanza	2	750,00 €	1.500,00 €	5	0,75 €	30	22,50 €
Horno horizontal	1	2.000,00 €	2.000,00 €	10	3,00 €	10	30,00 €
Placas calefactoras	5	600,00 €	3.000,00 €	10	1,20 €	15	18,00 €
Cierra viales	1	70,00 €	70,00 €	5	0,07 €	15	1,05 €
Estación de presurización	1	750,00 €	750,00 €	10	0,38 €	15	5,70 €
Campana de extracción	1	6.000,00 €	6.000,00 €	20	1,50 €	18	27,00 €
GC-FID	1	60.000,00 €	60.000,00 €	20	15,00 €	15	225,00 €
<b>TOTAL</b>							<b>479,25 €</b>

### 3.1.4. Costes totales

Una vez desglosados todos los costes involucrados en el transcurso del Trabajo de Fin de Máster, se observa que el coste total asciende hasta los 16.828,46 €, siendo el coste del personal el más representativo (94,8 % del coste total). El resto de los costes no suponen una cantidad determinante en comparación con el coste del personal.

**Tabla 13.-** Costes totales.

<b>Tipo</b>	<b>Coste</b>	<b>Porcentaje</b>
Personal	15.950,00 €	94,80%
Reactivos	348,13 €	2,10%
Materiales	51,09 €	0,30%
Equipos de laboratorio	479,25 €	2,80%
<b>TOTAL</b>	<b>16.828,46 €</b>	<b>100,00%</b>

## 4. CONCLUSIONES

Tras la elaboración de este Trabajo de Fin de Máster, las conclusiones obtenidas han sido las siguientes:

- Por un lado, la temperatura y masa de catalizador empleada tienen un fuerte impacto en los resultados de la reacción catalítica. Cuanto mayor es la temperatura y masa de catalizador empleada, con mayor rapidez se alcanza la conversión completa del furfural. Por otro lado, el aumento de la temperatura favorece la producción de 2-metilofurano. No obstante, la selectividad obtenida para la temperatura de 135 °C es de 99,09 % hacia el alcohol furfurílico, por ende, se puede determinar que a esta temperatura la producción es mínima.
- La etapa final de la pasivación durante el proceso de reducción del catalizador otorga a este una mayor estabilización durante la reacción catalítica, prolongando la vida útil y así mismo la producción de alcohol furfurílico.
- El aumento de la temperatura incrementa el valor de las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  mientras que reduce el valor de las constantes de adsorción  $K_{\text{FUR}}$  y  $K_{\text{FOL}}$ .
- Tras plasmar los datos experimentales sobre los datos obtenidos por el programa *Polymath*, se observa que, los datos experimentales siguen la misma tendencia que los datos del programa y por ende se puede concluir que el modelo cinético propuesto inicialmente es válido.

## 5. NOMENCLATURA

### 4.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
Ar	Argón
CaO	Óxido de calcio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CMNUCC	Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
EPI	Equipo de Protección Individual
FUR	Furfural
FOL	Alcohol furfurílico
GC-FID	Cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama
GEI	Gases de Efecto Invernadero
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sub>2</sub> -TPR	Reducción a temperatura programada
MF	2-metilfurano
MgO	Óxido de magnesio
MTHF	2-metiltetrahidrofurano
Ni	Níquel
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
Pd	Paladio
THFA	Alcohol tetrahidrofurfurílico
ZnO	Óxido de Zinc

## 4.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

$C_V$	Concentración molar de sitios vacíos, mol·gcat <sup>-1</sup>
$C_X$	Concentración de una especie determinada, mol·gcat <sup>-1</sup>
$E_a$	Energía de activación, kcal·mol <sup>-1</sup>
$FR$	Factor de respuesta
$K$	Constantes de equilibrio
$k_X$	Constante de adsorción, atm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
$k_{-X}$	Constantes de desorción, atm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
$R$	Constantes de los gases ideales, J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$r_x$	Velocidad de reacción
$S$	Centro activo
$W_{cat}$	Masa de catalizador, g
$\Delta H$	Variación de entalpía, kcal·mol <sup>-1</sup>

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Afanasjeva, N., Castillo, L. C., & Sinisterra, J. C. (2017). Lignocellulosic biomass. Part I: Biomass transformation. *Journal of Science with Technological Applications*, 3, 27-43.
- [2] Alfaro, M., Ruiz, A. B., Sanchez, J. M., Rodriguez Anton, M., & Mira, J. A. *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética sinopsis*
- [3] *Biomass*. (n.d.). Energy. [https://energy.ex.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biomass\\_en](https://energy.ex.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biomass_en)
- [4] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2023, April 3). Polymer. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/polymer>
- [5] Cai, C. M., Zhang, T., Kumar, R., & Wyman, C. E. (2014). Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1986)*, 89(1), 2-10.
- [6] Cañada-Barcala, A., Rodríguez-Llorente, D., López, L., Navarro, P., Hernández, E., Águeda, V. I., et al. (2021). *Sustainable production of furfural in biphasic reactors using terpenoids and hydrophobic eutectic solvents* American Chemical Society (ACS).
- [7] Carpenter, D., Westover, T. L., Czernik, S., & Jablonski, W. (2014). Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC*, 16(2), 384-46.
- [8] Gandarias, I., García-Fernández, S., Obregón, I., Agirrezabal-Telleria, I., & Arias, P. L. (2018). Production of 2-methylfuran from biomass through an integrated biorefinery approach. *Fuel Processing Technology*, 178, 336-343. doi:10.1016/j.fuproc.2018.05.037
- [9] Gandini, A., & Belgacem, M. N. (2008). Chapter 11 - lignins as components of macromolecular materials. *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (pp. 243-271) Elsevier Ltd.
- [10] Goepfert, A., Czaun, M., Surya Prakash, G. K., & Olah, G. A. (2012). Air as the renewable carbon source of the future: An overview of CO<sub>2</sub> capture from the atmosphere. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7833.
- [11] Hoydonckx, H. E., Van Rhijn, W. M., Van Rhijn, W. W. M., De Vos, D. E., & Jacobs, P. A. (2007). Furfural and derivatives.
- [12] H.S. Fogler, Elements of chemical reactiong engineering, 2005.
- [13] Iroegbu, A. O., & Hlangothi, S. P. (2019). Furfuryl alcohol a versatile, eco-sustainable compound in perspective. *Chemistry Africa*, 2(2), 223-239.

- [14] Jiang, S., Deng, X., Liu, G., & Zhang, F. (2021). Climate change-induced economic impact assessment by parameterizing spatially heterogeneous CO<sub>2</sub> distribution. *Technological Forecasting & Social Change*, 167
- [15] Jindal, M. K., & Jha, M. K. (2016). Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(4), 459-488.
- [16] Lora, J. H. (2017). Lignin: A platform for renewable aromatic polymeric materials. *Quality living through chemurgy and green chemistry* (pp. 221-261). Germany: Springer Berlin / Heidelberg.
- [17] *Mardiana idayu ahmad mazran ismail saffa riffat editors renewable energy and sustainable technologies for building and environmental applications options for a greener future*
- [18] Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & López Granados, M. (2016). Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science*, 9(4), 1144-1189.
- [19] Mckendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies* Elsevier BV.
- [20] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (2019) «Qué es el cambio climático». Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/que-es-el-cambio-climatico-y-como-nos-afecta/> (Fecha de acceso: 3 de abril de 2021).
- [21] Nema, P., Nema, S., & Roy, P. (2012). An overview of global climate changing in current scenario and mitigation action. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2329-2336.
- [22] Singh, R., Gautam, S., Sharma, B., Jain, P., & Chauhan, K. D. (2021). Biopolymers and their classifications. *Biopolymers and their Industrial Applications*, 21.
- [23] SITTHISA, S., SOOKNOI, T., YUGUANG MA, BALBUENA, P. B., & RESASCO, D. E. (2011). Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 277(1), 1-13.
- [24] Sukumaran, N. P., & Gopi, S. (2021). Overview of biopolymers: Resources, demands, sustainability, and life cycle assessment modeling and simulation. *Biopolymers and their Industrial Applications*, 1.
- [25] *Sustainable and optimal use of biomass for energy in the EU beyond 2020 final report PricewaterhouseCoopers EU services EESV's consortium to EC directorate general for energy directorate C1 - renewables and CCS policy* (2017).
- [26] The global bio-based polymer market in 2019 – A revised view – bioplastics Magazine.(n.d.).<https://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/20200127-The-global-bio-based-polymer-market-in-2019-A-revised-view.php>

- [27] Transporte, D. E., Transformacion, Y., & Gonzo, E. E. *Conceptos básicos sobre los fenómenos*
- [28] *Topic: Plastics industry worldwide*. (2023, April 14). Statista. <https://www.statista.com/topics/5266/plastics-industry/#topicOverview>
- [29] Tursi, A. (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962-979.
- [30] United Nations Framework Convention on Climate Change (2021) «El Acuerdo de Paris». Disponible en: <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/el-acuerdo-de-paris> (Fecha de acceso: 3 de abril de 2021).
- [31] Valverde, M, & Valverde, M. (2022). ¿Qué son los biopolímeros y para qué se utilizan en la industria? *ZS España*. <https://www.zschimmer-schwarz.es/noticias7que-son-los-biopolimeros/>
- [32] Vedantu. (2022, November 29). *Synthetic polymers*. VEDANTU. <https://www.vedantu.com/chemistry/synthetic-polymers>
- [33] Villaverde, M. M., Fernando, J.: Mariño, J., Guadalupe, D. V., Dra, M., Nora, N., et al. "*Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa*"
- [34] Yan, K., Wu, G., Lafleur, T., & Jarvis, C. (2014). Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 38, 663-676.
- [35] Zhang, T., Li, W., Xiao, H., Jin, Y., & Wu, S. (2022). Recent progress in direct production of furfural from lignocellulosic residues and hemicellulose. *Bioresource Technology*, 354, 127126.