



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

Evaluación de moléculas derivadas de la biomasa como portadores químicos de hidrógeno: estudio de la etapa de deshidrogenación

por

Isabel Prieto Soria

Tutor:

Salvador Ordóñez García

Oviedo, diciembre de 2023

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio de la capacidad de distintas moléculas derivadas de la biomasa lignocelulósica para el almacenamiento químico de hidrógeno, es decir, su comportamiento como LOHC centrándose en concreto en la etapa de deshidrogenación por ser la más compleja y menos estudiada. Se han evaluado moléculas cuya forma deshidrogenada se agrupa en dos familias: compuestos aromáticos y compuestos furánicos; obteniendo una opción para el almacenamiento y transporte seguro de hidrógeno junto a la valorización de un residuo, la biomasa.

Las moléculas seleccionadas para la deshidrogenación son, como precursores de aromáticos: metilciclohexano (MCH), metoxiciclohexano (MCE) y ciclohexilmetilcetona (MCK), utilizando $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador; mientras que, para la familia de furánicos, se ha estudiado la deshidrogenación de 2-metiltetrahydrofurano (2-MTHF) y tetrahydrofurano (THF) sobre un catalizador de Pd/C . De la primera familia, la reacción de MCK y MCE tiende hacia el craqueo de la molécula en lugar de la deshidrogenación, siendo solo relevante la deshidrogenación de MCH. Sin embargo, ambas moléculas del segundo grupo dan unos resultados muy superiores tanto por las conversiones alcanzadas como por la selectividad hacia la deshidrogenación. Comparando ambas familias se escoge el THF para un estudio en profundidad de la desactivación del catalizador y la reacción debido al amplio rango de temperaturas a las que tiene lugar, así como por ser su obtención a partir de la biomasa más sencilla que su forma alquilada.

La desactivación del catalizador de Pd/C se ha estudiado tanto desde el punto de vista de la determinación experimental de los mecanismos de reacción empleando distintas técnicas de caracterización (BET, TEM, TPO), como desde el punto de vista teórico, ajustando las curvas de conversión frente al tiempo a distintos modelos de desactivación teóricos. Se concluye que el mejor ajuste tiene lugar para una cinética de primer orden con una desactivación también de primer orden, siendo esta desactivación causada por una combinación de la sinterización de las partículas metálicas por el aumento de temperatura, junto a la formación de depósitos carbonosos en la superficie que bloquean los centros activos. Curiosamente, la aparición de coque es detectada para temperaturas de reacción intermedias (300 y 325°C, principalmente), mientras que, para la máxima temperatura, la sinterización se impone como principal causa para la desactivación, no detectándose depósitos de importancia.

EXECUTIVE SUMMARY

The scope of this work is to study the ability of different molecules derived from lignocellulosic biomass to chemically store hydrogen, behaving like Liquid Organic Hydrogen Carriers, commonly known as LOHCs, this study being focused on the dehydrogenation step because it is more complex and less studied. The hydrogen-lean form of the studied molecules can be divided into two families: aromatic and furanic compounds. Different aromatic and furanic pairs, which can be obtained from renewable resources, have been proposed in this study. This strategy represents a feasible option for a safe hydrogen storage and transport, combined with the upgrading the lignocellulosic waste.

The hydrogen-rich molecules selected for the dehydrogenation to aromatic compounds are: methylcyclohexane (MCH), methoxycyclohexane (MCE) and cyclohexylmethylketone, using $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as the catalyst. Regarding the dehydrogenation to furanic compounds, the selected molecules were: 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) and tetrahydrofuran (THF), whereas Pd/C was used as catalyst. From the first group, MCK and MCE are ruled out since the cracking reaction is favoured over the desired dehydrogenation, leaving MCH dehydrogenation as the only viable option. On the other hand, the results obtained from both furanic molecules are much better, with high conversions and selectivities to the dehydrogenation products. Thus, THF has been selected for a more extensive study of the deactivation and the reaction, as it takes place over a wide range of temperatures and its production from biomass is easier than for the alkylated molecule.

The deactivation of Pd/C catalyst has been approached from both an experimental determination of the deactivation causes using various characterization techniques (BET, TEM, TPO), and, by fitting conversion curves to different deactivation models. The most accurate fit was reached with first-order kinetics for the reaction and the deactivation. The deactivation was caused by a combination of the sintering of the metal particles, due to the temperature increase, and the presence of carbonaceous deposits blocking the catalyst's active sites. Remarkably, the presence of coke was detected mostly for intermediate temperatures (300 and 325°C), while for the maximum reaction temperature, the sintering of the palladium behaves as the major deactivation mechanism, with untraceable carbonaceous deposits.

ÍNDICE

1. OBJETO	11
2. CONSIDERACIONES BÁSICAS	14
2.1. Economía del hidrógeno	15
2.2. Portadores Orgánicos Líquidos de Hidrógeno, LOHC	17
2.2.1. LOHCs actuales	18
2.3. Biomasa lignocelulósica como materia prima	21
3. MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1. Reactivos y Catalizadores	28
3.2. Impregnación	30
3.2.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)	30
3.2. EQUIPO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	31
3.3. ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN	33
3.3.1. Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama (GC-FID)	33
3.3.2. Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)	34
3.4. CARACTERIZACIÓN	34
3.4.1. Fisisorción de Nitrógeno	34
3.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	36
3.4.3. Ensayos a Temperatura Programada (TPO)	37
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
4.1. Estudios previos de deshidrogenación	39
4.1.1. Deshidrogenación de precursores de compuestos aromáticos	39
4.1.1.1. Deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno	39
4.1.1.2. Deshidrogenación de metoxiciclohexano a anisol	40
4.1.1.3. Deshidrogenación de ciclohexilmetilcetona a acetofenona	42
4.1.2. Deshidrogenación de precursores de compuestos furánicos	45
4.1.2.1. Deshidrogenación de 2-metiltetrahydrofurano a 2-metilfurano	45
4.1.2.2. Deshidrogenación de tetrahydrofurano a furano	47
4.1.3. Comparación de los distintos sistemas. Selección del óptimo	51

4.2. Selección de catalizadores de metal precioso soportado para la deshidrogenación de THF	52
4.2.1. Fase activa	52
4.2.2. Soportes	53
4.2.3. Combinación óptima	54
4.3. Modelización de la desactivación del catalizador Pd/C en la deshidrogenación de THF	55
4.3.1. Curva de desactivación	56
4.3.2. Caracterización	59
4.3.2.1. Fisisorción de Nitrógeno	59
4.3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	61
4.3.2.3. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	65
4.4. Posibilidades de mejora	68
5. CONCLUSIONES	70
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÉNDICES	81
A. Lista de Símbolos	82
B. Resultados y Discusión	83
B.1. Cálculos Impregnación	83
B.2. Resultados ICP-MS	83
B.3. Desactivación de segundo orden	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Propiedades físicas del metilciclohexano	28
Tabla II.	Propiedades físicas del metoxiciclohexano	28
Tabla III.	Propiedades físicas del ciclohexilmetil cetona	28
Tabla IV.	Propiedades físicas del 2-metiltetrahydrofurano	29
Tabla V.	Propiedades físicas del tetrahydrofurano	29
Tabla VI.	Catalizadores comerciales utilizados en este trabajo	29
Tabla VII.	Constantes cinéticas a distintas temperaturas para la deshidrogenación de THF, desactivación de primer orden	57
Tabla VIII.	Parámetros ajuste Arrhenius para la cinética de reacción	58
Tabla IX.	Parámetros ajuste Arrhenius para una desactivación de primer orden	58
Tabla X.	Área superficial del catalizador Pd/C fresco y tras la deshidrogenación de THF a distintas temperaturas	60
Tabla XI.	Evolución del diámetro de cristalita y dispersión de la fase activa con la temperatura de deshidrogenación de THF sobre Pd/C	63
Tabla XII.	Cuantificación de Pd por medio de ICP-MS para los catalizadores impregnados	83
Tabla XIII.	Constantes cinéticas a distintas temperaturas para la deshidrogenación de THF, desactivación de segundo orden	85
Tabla XIV.	Parámetros ajuste Arrhenius para la constante cinética de la deshidrogenación de THF con desactivación de segundo orden	86
Tabla XV.	Parámetros ajuste Arrhenius para una desactivación de segundo orden	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Fuentes para la generación de hidrógeno en 2021	15
Figura 2.	Esquema del funcionamiento de un LOHC	17
Figura 3.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par BZ/CHE	19
Figura 4.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par TOL/MCH	19
Figura 5.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par NAP/DEC	19
Figura 6.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par NEC/H ₁₂ -NEC	20
Figura 7.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par DBT/H ₁₈ -DBT	20
Figura 8.	Estructura de la lignina	21
Figura 9.	Estructura de la celulosa	22
Figura 10.	Estructura de la hemicelulosa	22
Figura 11.	Esquema para la obtención de compuestos insaturados a partir de la biomasa	23
Figura 12.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par ACP/MCK	24
Figura 13.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par ANS/MCE	25
Figura 14.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par FUR/THF	25
Figura 15.	Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par 2-MFUR/2-MTHF	26
Figura 16.	Esquema de las moléculas de estudio	26
Figura 17.	Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente, ICP-MS <i>Neptune Plus</i> , ThermoScientific	30
Figura 18.	Esquema reactor con dimensiones	31
Figura 19.	Diagrama representativo del equipo de operación	32
Figura 20.	Imagen del montaje utilizado para los ensayos de reacción	32

Figura 21.	Cromatografía de gases acoplada a una detección por espectrometría de masas, GC-MS <i>Shimadzu</i> QP 2010	34
Figura 22.	Dispositivo para la fisisorción de nitrógeno, ASAP 2020	35
Figura 23.	Clasificación de las isothermas de adsorción IUPAC	36
Figura 24.	Espectrómetro Electrónico de Transmisión JEOL-1011	37
Figura 25.	Equipo para los ensayos a temperatura programada: <i>Micromeritics AutoChem II</i> 2920 acoplado a un espectrómetro de masas modelo <i>Pfeiffer Vacuum Omnistar</i>	37
Figura 26.	Formación de productos en la deshidrogenación de MCH sobre 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ , con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada	39
Figura 27.	Conversión frente al tiempo para la deshidrogenación de MCH sobre 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 300°C, C) 350°C	40
Figura 28.	Formación de productos en la deshidrogenación de MCE sobre 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ , con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada	41
Figura 29.	Conversión (1) y selectividad (2) frente al tiempo para la deshidrogenación de MCE sobre 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 300°C, C) 350°C. Donde: ● Formaldehído, ● Buteno, ● Metanol, ● Ciclohexano, ● Ciclohexeno	42
Figura 30.	Formación de productos en la deshidrogenación de MCK sobre 0.5% Pt/Al ₂ O ₃	43
Figura 31.	Conversión (1) y selectividad (2) frente al tiempo para la deshidrogenación de MCK sobre 0.5% Pt/ Al ₂ O ₃ a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 275°C, C) 300°C. Donde: ● Biciclohexil, ● 1-(1-ciclohexen-1-il)-etanona, ● Ciclohexanona, ● Ciclohexanol, ● Ciclohexeno, ● Acetofenona.	44
Figura 32.	Formación de productos en la deshidrogenación de 2-MTHF sobre 0.5% Pd/C, con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada	46

Figura 33.	Conversión frente al tiempo para la deshidrogenación de 2-MTHF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 150°C, B) 200°C, C) 250°C, D) 300°C	46
Figura 34.	Selectividad frente al tiempo para la deshidrogenación de 2-MTHF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 150°C, B) 200°C, C) 250°C, D) 300°C. Donde: ● 2,3-Dihidro-5-metilfurano, ● Buteno, ● 2-Metilfurano.	47
Figura 35.	Formación de productos en la deshidrogenación de THF sobre 0.5% Pd/C, con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada	48
Figura 36.	Conversión frente al tiempo para la deshidrogenación de THF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 200°C, B) 250°C, C) 275°C, D) 300°C, E) 325°C, F) 350°C	49
Figura 37.	Selectividad frente al tiempo para la deshidrogenación de THF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 200°C, B) 250°C, C) 275°C, D) 300°C, E) 325°C, F) 350°C. Donde: ● Propileno, ● Buteno, ● Furano.	50
Figura 38.	Evolución de la conversión (A) y la selectividad (B) del THF a 250°C sobre 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ . Donde: ● Propileno, ● Buteno, ● Furano.	52
Figura 39.	Evolución de la conversión (A) y la selectividad (B) del THF a 250°C sobre 0.5% Pt/C. Donde: ● Naftalenos, ● Propileno, ● Buteno, ● Furano	53
Figura 40.	Evolución de la conversión (A) y la selectividad (B) del THF a 250°C sobre Pd/TiO ₂ . Donde: ● Propileno, ● Buteno, ● Furano	54
Figura 41.	Rectas de desactivación para deshidrogenación de THF a las distintas temperaturas: A) 250, B) 275°C, C) 300°C, D) 325°C, E) 350°C	57
Figura 42.	Representación ecuación de Arrhenius para la constante cinética de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de primer orden	58

Figura 43.	Representación ecuación de Arrhenius para la constante de desactivación de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de primer orden	59
Figura 44.	Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno para el catalizador 0.5% Pd/C fresco	59
Figura 45.	Isotermas de adsorción del catalizador Pd/C fresco y tras la deshidrogenación de THF a distintas temperaturas. Donde: ● Fresco, ● 200°C, ● 275°C, ● 350°C	60
Figura 46.	Imágenes TEM de catalizador Pd/C 0.5% a 300000 aumentos: fresco (A y B) y tras reacción a 350°C (C y D)	62
Figura 47.	Evolución del histograma de tamaños con la temperatura de reacción. Donde: ● Fresco, ● 200°C, ● 275°C, ● 350°C	63
Figura 48.	Representación gráfica de la evolución del tamaño de cristalita y dispersión con la temperatura en la deshidrogenación de THF sobre Pd/C	64
Figura 49.	TPO. Señal CO ₂ frente a la temperatura para el catalizador de Pd/C fresco	65
Figura 50.	TPO. Señal de CO ₂ frente a la temperatura para Pd/C fresco y tras la deshidrogenación de THF a distintas temperaturas. A) Datos brutos, donde: ● Fresco, ● 250°C, ● 300°C, ● 325°C, ● 350°C. B) Datos deconvolucionados con el programa <i>Origin 8.0</i>	67
Figura 51.	Desactivación de segundo orden: deshidrogenación de THF sobre Pd/C a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 275°C, C) 300°C, D) 325°C, E) 350°C	85
Figura 52.	Representación ecuación de Arrhenius para la constante cinética de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de segundo orden	86
Figura 53.	Representación ecuación de Arrhenius para la constante de desactivación de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de segundo orden	86

1. OBJETO

La implementación de la denominada economía de hidrógeno necesita desarrollar alternativas de almacenamiento seguro del mismo. Entre ellas destacan los portadores orgánicos líquidos de hidrógeno (LOHCs), en los cuales el hidrógeno se almacena y se libera por medio de reacciones sucesivas de hidrogenación y deshidrogenación de insaturaciones de la molécula orgánica. El desarrollo de estas tecnologías precisa de catalizadores activos y estables, así como de moléculas capaces de ser hidrogenadas y deshidrogenadas selectivamente. Sin embargo, los sistemas actualmente aplicados como el par tolueno/metilciclohexano o dibenciltolueno/perhidrodibenciltolueno; proceden de procesos petroquímicos o carboquímicos, con una elevada huella de carbono.

Puesto que la gran mayoría de LOHCs recogidos son de origen no renovable, se precisa encontrar una opción sostenible, para lo cual se propone recurrir a moléculas derivadas de las distintas transformaciones de la biomasa. Este trabajo se centra en el estudio de la etapa de deshidrogenación, es decir, se evaluará la capacidad de liberar el hidrógeno, por su mayor complejidad química y encontrarse menos estudiado en la literatura.

Se estudiará la deshidrogenación de distintos pares de LOHCs de origen biogénico, seleccionando aquel que tenga un mayor potencial para este fin. Para el par seleccionado, se determinará el catalizador óptimo cuya desactivación será posteriormente analizada y modelizada.

Para el estudio se seguirán una serie de etapas:

- Selección de moléculas representativas de biomoléculas plataforma que puedan obtenerse a partir de distintas fracciones de la biomasa. Como referencia, se usará el par tolueno/metilciclohexano, ampliamente estudiado en la literatura.
- Ensayos de reacción, realizados en un reactor catalítico de lecho fijo isoterma, donde se establecen unas condiciones de operación comunes para todos los experimentos de deshidrogenación, evaluando la reacción a distintas temperaturas.
- Selección del par LOHC y su catalizador óptimo, para profundizar en su estudio.
- Caracterización del catalizador, tanto en su forma fresca como usada, con la intención de detectar cambios acaecidos durante la reacción que expliquen los fenómenos de desactivación que tienen lugar, con especial atención a los fenómenos de sinterización y de formación de depósitos carbonosos.
- Modelización matemática de la desactivación de los catalizadores seleccionados, siguiendo la sistemática de Szepe-Levenspiel.

2. CONSIDERACIONES BÁSICAS

2.1. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

Los combustibles fósiles juegan un papel esencial en la economía e industria al utilizarse para el suministro energético, así como para la síntesis de otros productos; aunque los impactos ambientales asociados impulsan el desarrollo de alternativas. Además de estos efectos negativos en el medioambiente, su localización genera dependencia energética entre países, que agrava las ya existentes tensiones sociopolíticas bajo la realidad de su agotamiento.

Dentro de esta búsqueda por alternativas, destaca el hidrógeno. Esta opción es especialmente atractiva ya que, en su reacción con el oxígeno, se libera una energía aprovechable generando agua como único producto de reacción. Paralelamente, el hidrógeno es el elemento más común, ya que, a pesar de no aparecer como tal en la naturaleza, se encuentra presente tanto en moléculas orgánicas como en el agua.

El hidrógeno puede producirse por distintas vías: a partir de combustibles fósiles utilizando procesos como el reformado de vapor o la oxidación parcial; como subproducto de otras actividades industriales como la refinería de petróleo; mediante transformaciones en la biomasa; o por electrólisis (Dou *et al.*, 2017). Para finales de 2021, de acuerdo con la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA), la producción de hidrógeno se repartía como muestra la Figura 1:

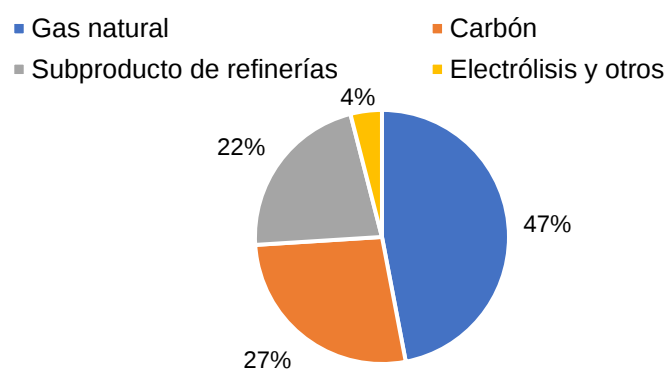


Fig. 1. Fuentes para la generación de hidrógeno en 2021

El proceso electrolítico permitiría obtener hidrógeno a partir de agua utilizando electricidad que provenga de fuentes renovables, obteniendo el denominado hidrógeno verde. Este proceso, constituye la gran apuesta estratégica en materia de energía para esta década en la mayoría de países industrializados. De esta forma es posible almacenar la energía renovable en forma de hidrógeno, pudiendo así igualar la oferta con la demanda, compensando las fluctuaciones en su aporte. El desarrollo de las

celdas electrolíticas permitiría un escalado en la producción de hidrógeno de alta pureza con una emisión nula de CO₂ (Chi & Yu., 2018).

En cuanto a las celdas de combustible, son necesarias para llevar a cabo la reacción inversa donde el hidrógeno y el oxígeno se combinan para dar agua produciendo electricidad y liberando calor, pudiendo alcanzar eficacias superiores a los motores de combustión, pero con emisiones nulas. (Fragiacomo *et al.*, 2022)

A pesar de que una de las principales ventajas del hidrógeno es su elevado calor de combustión (-33.3kW h/kg) y su alta densidad gravimétrica, que duplica la de la gasolina, cuenta con una baja densidad volumétrica, 8MJ/L que dificulta su almacenamiento de forma eficiente y compacta. (Salman *et al.*, 2022)

El hidrógeno puede ser almacenado físicamente recurriendo a elevadas presiones, superiores a 70MPa, o en fase líquida, que requeriría temperaturas sumamente bajas, entorno a los -253°C (Salman *et al.*, 2022). Ambas opciones están claramente limitadas por el elevado consumo de energía necesario para alcanzar las condiciones óptimas de almacenamiento, que resultaría en una elevada inversión económica. A esto, se debe añadir los riesgos intrínsecos asociados a estas condiciones tan extremas de operación, que traen asociados más costes, derivando en un proceso económicamente poco favorable, donde, en el caso del líquido se puede llegar a perder entre un 0.3-3% del hidrógeno. (Niermann *et al.*, 2019)

Como alternativa al almacenamiento físico aparece el almacenamiento químico de hidrógeno, donde el hidrógeno producido por la electrólisis quedaría recogido por medio de enlaces químicos. En esta categoría aparecen los hidruros metálicos y los compuestos orgánicos líquidos (Portadores Orgánicos Líquidos de Hidrógeno, LOHCs). En el caso de los primeros, pueden ser de alta o baja temperatura y cuentan con una alta capacidad de almacenamiento. Sin embargo, tienen la desventaja de una reversibilidad de almacenamiento limitada, así como problemas con la descomposición del material y una cinética lenta. (Niermann *et al.*, 2019)

Por otro lado, los LOHCs destacan por su capacidad, reversibilidad y estabilidad; así como las condiciones de operación, almacenamiento sin pérdidas y transporte (Park *et al.*, 2022).

2.2. PORTADORES ORGÁNICOS LÍQUIDOS DE HIDRÓGENO, LOHC

Los LOHCs son generalmente líquidos a temperatura ambiente o incluso sólidos con bajos puntos de fusión, capaces de aprovechar hidrógeno de baja pureza liberándolo en el punto de consumo. (Park *et al.*, 2022)

Un LOHC ideal debe contar con una serie de características: baja volatilidad, baja toxicidad e impacto ambiental asociado, bajo coste de producción, alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, así como no presentar degradación en los ciclos. Dentro de las ventajas normalmente asociadas con el almacenamiento de hidrógeno por medio de LOHCs es la posibilidad de aprovechar la infraestructura de trabajo con hidrocarburos ya existente. (Salman *et al.*, 2022).

Este método se basa en almacenar el hidrógeno por medio de ciclos catalíticos reversibles de hidrogenación/deshidrogenación. De tal forma, el hidrógeno producido por una fuente renovable como la electrólisis se almacena en la molécula por medio de la reacción de hidrogenación (Niermann *et al.*, 2019). Esta forma hidrogenada es transportada hasta su lugar de consumo donde se liberaría el hidrógeno por la reacción inversa, tal y como se muestra en la Figura 2.

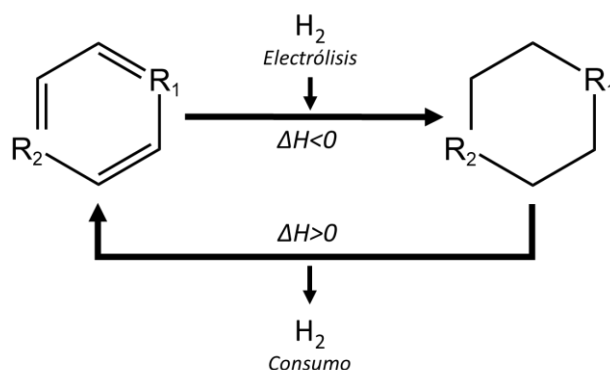


Fig. 2. Esquema del funcionamiento de un LOHC

La reacción de hidrogenación se encuentra más estudiada ya que es termodinámicamente favorable por su carácter exotérmico. Por otro lado, la deshidrogenación se mantiene como una etapa problemática por ser altamente endotérmica, así como por traer asociado problemas de coquización que acortan la vida útil del catalizador. (Salman *et al.*, 2022). Además, dependiendo de la estructura del compuesto orgánico, la ruptura del enlace C-H puede competir con reacciones de craqueo, ruptura de enlaces C-C, que suponen la degradación de LOHC (Park *et al.*, 2022).

Tal y como se ha mencionado previamente, ambas etapas deben tener lugar en presencia de un catalizador, siendo lo más común que sea de tipo heterogéneo donde la fase activa es un metal noble sobre un soporte con elevada área superficial. La selección de una catálisis heterogénea facilita la separación del catalizador de la mezcla de reacción. (Niermann *et al.*, 2019). El catalizador escogido es además especialmente importante en la etapa de deshidrogenación al permitir trabajar a temperaturas inferiores. (Park *et al.*, 2022)

De esta forma es posible introducir el tema del trabajo, que es el estudio de la deshidrogenación de diversas moléculas sobre distintos catalizadores, comparando su actividad, selectividad y vida útil.

La selección del catalizador para la deshidrogenación depende en gran medida de la estructura interna del LOHC, pudiendo distinguir LOHC homocíclicos en los que solo aparecen enlaces C-H y heterocíclicos donde aparecen heteroátomos como el nitrógeno, azufre, oxígeno o boro. La presencia de un heteroátomo puede favorecer la deshidrogenación reduciendo la energía requerida (Jo *et al.*, 2022).

La fase activa es comúnmente un metal noble: paladio, rutenio, rodio o platino en función de si es heterocíclico u homocíclico. En el caso de los compuestos heterocíclicos, es común que esta fase activa sea paladio al alcanzar altas actividades a bajas temperaturas, mientras que, en el caso de los homocíclicos, se utiliza el platino por su capacidad para romper enlaces C-H. Utilizar catalizadores de platino con heteroátomos tiende a generar reacciones secundarias como la dealquilación o la ruptura del enlace C-heteroátomo (Jo *et al.*, 2022).

Varios ensayos demuestran que no solo la fase activa es importante sino también el soporte. Por un lado, es esencial la interacción entre ambas, así como la dispersión de la fase activa, que son claves en la definición de la actividad y selectividad del catalizador (Makaryan & Sedov, 2021).

2.2.1 LOHCs actuales

A continuación, se recogen algunos de los LOHCs más destacados, de los cuales varios ya cuentan con una aplicación industrial como portadores de hidrógeno:

- Benceno/ciclohexano (BZ/CHE): cuenta con una estructura sencilla, pero con una elevada capacidad de almacenamiento de hidrógeno (7.2wt%). Este proceso se lleva a cabo utilizando catalizadores monometálicos de platino o níquel soportados, e incluso catalizadores bimetálicos de Ni/Cu y Ni/Pt (Abdin *et al.*, 2021). Es un producto obtenido del carbón y petróleo por medio de varias etapas como el reformado catalítico y el craqueo (Meng *et al.*, 2021).

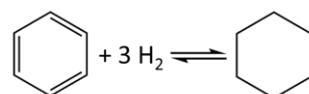


Fig. 3. Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par BZ/CHE

- Tolueno/metilciclohexano (TOL/MCH): a pesar de que la adición de un radical al sistema anterior reduce la capacidad de hidrógeno a 6.2wt%, cuenta con unas condiciones de operación más amplias con menor toxicidad, lo que ha permitido su aplicación industrial como portador por parte de la empresa japonesa Chiyoda (Abdin *et al.*, 2021). Lo más común es utilizar catalizadores de platino sobre alúmina, e incluso de níquel sobre alúmina (Sekine & Higo, 2021).

El tolueno es un producto del reformado catalítico del crudo de petróleo seguido de procesos de extracción y destilación (Jörg *et al.*, 2005)

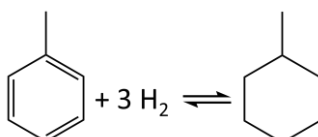


Fig. 4. Equilibrio hidrogenación/deshidrogenación del par TOL/MCH

- Naftaleno/decalina (NAP/DEC): este sistema cuenta con una capacidad de almacenamiento bastante elevada, 7.3wt%, donde la hidrogenación tiene lugar sobre catalizadores de platino sobre un soporte ácido y mesoporoso a temperaturas 200-300°C, mientras que la fase de deshidrogenación suele tener lugar en presencia de Pt/C (Abdin *et al.*, 2021).

Las fuentes para obtener el naftaleno pueden ser tanto el petróleo como el alquitrán de hulla (Romanova *et al.*, 2018) con procesos de destilación seguidos de etapas de purificación (Collin *et al.*, 2003).

Este sistema se considera atractivo porque se reducen las pérdidas por evaporación durante el almacenamiento debido a los altos puntos de ebullición de los compuestos implicados. Sin embargo, el naftaleno es un compuesto sólido a temperatura ambiente, por lo que se precisan mezclas con otros compuestos ligeros o disolventes aromáticos para mantenerse en estado líquido (Díaz *et al.*, 2023)

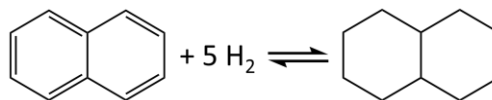


Fig. 5. Equilibrio hidrogenación/deshidrogenación del par NAP/DEC

- N-etilcarbazol/perhidro-N-etilcarbazol (NEC/H₁₂-NEC): a pesar de que su capacidad de almacenamiento es algo inferior a los casos anteriores, con un 5.8wt%, cuenta con unas condiciones de deshidrogenación más favorables trabajando a presión ambiente con catalizadores de paladio y platino, pero temperaturas inferiores 180-260°C (Sekine & Higo, 2021). Esta ventaja está asociada a la presencia del nitrógeno, que tiene a su vez una desventaja asociada al favorecer la dealquilación, además de su origen no renovable al obtenerse por destilación del alquitrán de hulla (Abdin *et al.*, 2021).

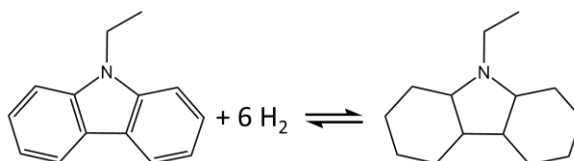


Fig. 6. Equilibrio hidrogenación/deshidrogenación del par NEC/ H₁₂-NEC

- Dibenciltolueno/perhidro-dibenciltolueno (DBT/H₁₈-DBT): con una capacidad de un 6.2wt%, este sistema ha sido aplicado como LOHC por: Hydrogenious Technologies GmbH (Alemania) y por HySA Infraestructure (Sudáfrica). Para ello se utilizan catalizadores de platino alcanzando unas temperaturas de hidrogenación de 140°C y deshidrogenación entorno a los 300°C (Abdin *et al.*, 2021).

Su uso se propone en mezclas isoméricas al igual que el benziltolueno ya que éstas se encuentran disponibles y aplicadas como aceites para la transferencia de calor (Markiewicz *et al.*, 2015).

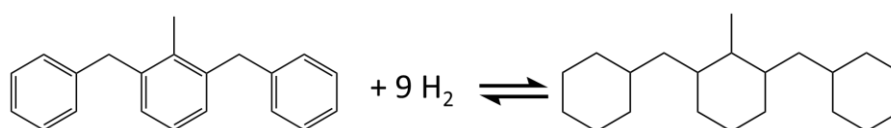


Fig. 7. Equilibrio hidrogenación/deshidrogenación del par DBT/H₁₈-DBT

Sin embargo, en todas estas opciones, destaca una clara desventaja común: su origen en los combustibles fósiles. Aplicar estos compuestos con los medios de producción actuales con fines de descarbonización sería contraproducente, lo que implica la necesidad de buscar opciones para obtener LOHCs renovables y sostenibles (Díaz *et al.*, 2023).

2.3. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO MATERIA PRIMA

En la búsqueda por una materia prima alternativa, surge la biomasa lignocelulósica, que se extrae de los residuos de actividades forestales y agrícolas. Además, cabe destacar que esta biomasa se considera especialmente interesante ya no entra en conflicto con cultivos alimenticios (He *et al.*, 2021). Mientras que los recursos fósiles requieren un tiempo de regeneración medido en millones de años, en el caso de la biomasa queda reducido a unas décadas, justificando su posición como recurso renovable para el carbono (Llevot *et al.*, 2015).

Paralelamente, el utilizar la biomasa lignocelulósica no solo tiene ventajas relacionadas con el impacto ambiental, sino que además permite valorizar un residuo obteniendo un producto de mayor valor añadido.

La biomasa lignocelulósica se encuentra a su vez compuesta por tres biopolímeros distintos: celulosa (40-50%), hemicelulosa (15-30%) y lignina (20-30%) (Alherech *et al.*, 2021). Estas distintas fracciones pueden ser transformadas en productos químicos de alto valor, que dependerán de la estructura interna de cada una.

La lignina, Figura 8, está compuesta por una serie de monómeros que polimerizan con enlaces éter o C-C, aunque el contenido y estructura particular dependerá del origen y métodos de tratamiento aplicados (Shen *et al.*, 2015).

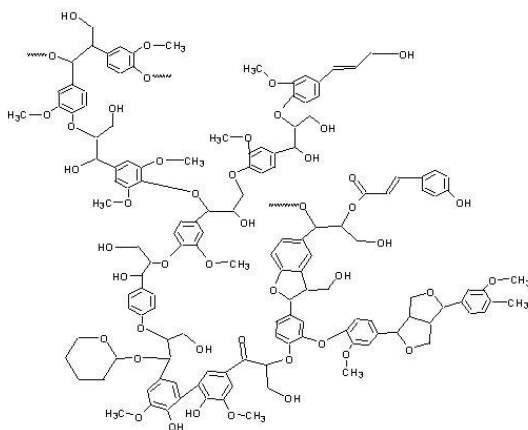


Fig. 8. Estructura de la lignina (Salones *et al.*, 2009)

En el caso de la celulosa, Figura 9, su estructura está formada por una serie de unidades de glucosa unidas por enlaces covalentes de tipo acetal obteniéndose una larga cadena polimérica con abundantes grupos hidroxilo (Klemm *et al.*, 2005)

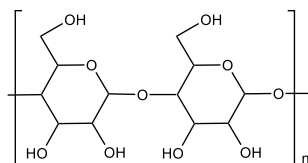


Fig. 9. Estructura de la celulosa

La tercera y última fracción, la hemicelulosa, Figura 10, pertenece al grupo de los polisacáridos heterogéneos donde se genera una cadena corta por la unión de varios monosacáridos diferentes (Rao *et al.*, 2023)

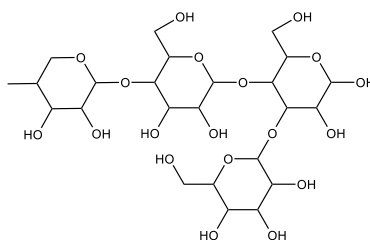


Fig. 10. Estructura de la hemicelulosa

Una de las estrategias más comunes para la transformación de la biomasa es por medio de procesos termoquímicos, en los cuales se somete a calor, en ocasiones en presencia de catalizador, para obtener distintas fracciones: sólido, gas y líquido (Krishna *et al.*, 2019). Dentro de estos destacan la gasificación y la pirólisis.

En la gasificación tiene lugar una oxidación parcial de la biomasa al ponerla en contacto con una cantidad subestequiométrica de agente gasificante, siendo su principal objetivo la obtención de gas de síntesis (*syngas*), que es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Tiene gran interés por sus múltiples aplicaciones como la obtención de hidrógeno, metanol e hidrocarburos; así como la producción de electricidad por medio del ciclo combinado (Krishna *et al.*, 2019), sin embargo, para la obtención de moléculas con potencial uso como portadores de hidrógeno, destacará la fracción condensable. En ella se encuentran compuestos aromáticos como benceno, tolueno o xileno (BTX), si bien la composición de cada fracción dependerá de las condiciones de operación como la temperatura, tiempo de residencia, tipo de biomasa... (Neubauer., 2013).

Por otro lado, la pirólisis tendrá lugar en ausencia de oxígeno a altas temperaturas, obteniendo al igual que en el caso anterior tres fracciones. La aplicación

de calor hace que tengan lugar procesos de despolimerización, donde se rompen los enlaces entre los monómeros, obteniéndose compuestos condensables que suelen encontrarse en la fracción líquida (Collard & Blin., 2014). Es esta fracción líquida la que puede posteriormente ser refinada para la obtención de productos de valor añadido (Yu *et al.*, 2022).

En otro grupo de transformaciones se encuentra la hidrólisis, proceso mediante el cual los biopolímeros en azúcares fermentables. En condiciones más drásticas de pH y temperatura, esta hidrólisis puede llevarse hacia compuestos como el furfural (FAL) y 5-hidroximetilfurfural (HMF). Este proceso requiere de un pretratamiento para la separación de la lignina, que puede valorizarse mediante procesos de pirólisis o solvólisis del resto de fracciones. El proceso de despolimerización tiene lugar por la actuación de unas proteínas denominadas celulasas. Mediante un proceso enzimático la (hemi)celulosa puede ser transformada en compuestos furánicos (Veradi *et al.*, 2012). En la Figura 11 se resume las vías de obtención para las distintas moléculas.

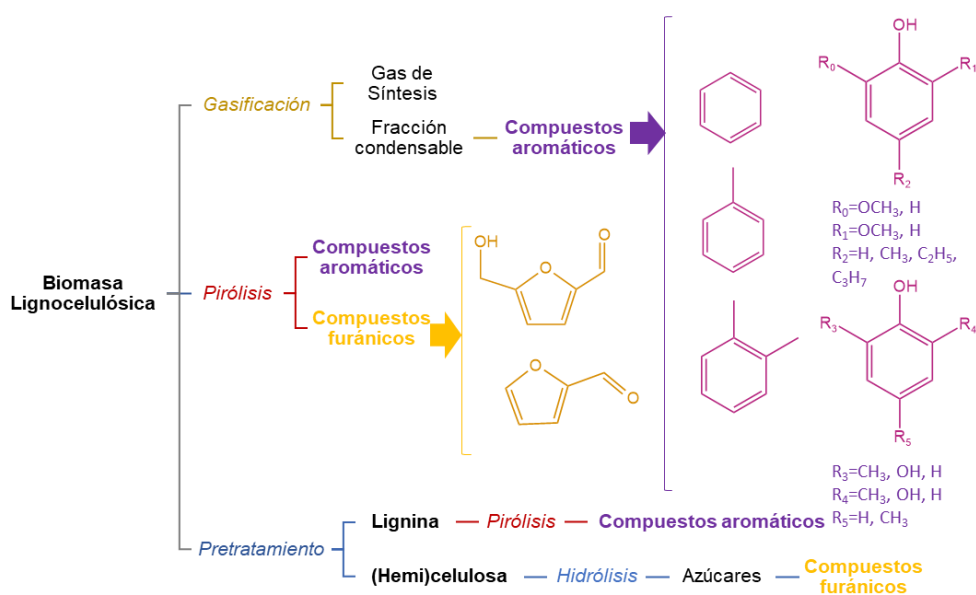


Fig. 11. Esquema para la obtención de compuestos insaturados a partir de la biomasa (Collard & Blin, 2014, Yu *et al.*, 2022)

En todos estos procesos se pueden obtener dos tipos de moléculas con insaturaciones, capaces de captar hidrógeno mediante reacciones de hidrogenación:

- **Compuestos aromáticos:** a diferencia de los procesos petroquímicos, la mayoría de compuestos aromáticos obtenidos a partir de la biomasa contienen grupos funcionales oxigenados (éteres, hidroxilos, cetonas...), lo que genera una competencia entre las reacciones de hidrogenación de los dobles enlaces y posibles reacciones de deshidrogenación. Del mismo modo, para las reacciones

de deshidrogenación, además del posible craqueo de los enlaces C-C, podrá tener importancia como reacción lateral la ruptura de enlaces C-O.

- Compuestos furánicos, tales como el furfural o el 5-hidroximetilfurfural. Estos compuestos no son estables en condiciones de hidrogenación, favoreciéndose la decarbonilación, donde se elimina el aldehído terminal en forma de CO y se hidrogenan los grupos hidroximetilo. De esta forma, los compuestos derivados de ellos con posibilidad para actuar como LOHCs son el furano y el metilfurano, con sus homólogos hidrogenados el tetrahydrofurano y el metiltetrahydrofurano, respectivamente.

Para determinar el potencial de estos compuestos como portadores de hidrógeno, se escogerán una serie de moléculas que representen las familias principales de los productos obtenidos, tanto dentro de los aromáticos como los furánicos. Se evaluará su capacidad de deshidrogenación sobre distintos catalizadores, tanto comerciales como sintetizados.

Como representación de los compuestos aromáticos, se seleccionan los siguientes compuestos hidrogenados:

- Metilciclohexano (MCH), cuya fase deshidrogenada se corresponde con el tolueno. Este ciclo será utilizado como base para el estudio puesto que está ampliamente desarrollado, y, tal y como se ha mencionado previamente, ha llegado a ser aplicado a nivel industrial. La reacción de equilibrio se representa en la Figura 4 anteriormente representada.
- Metilciclohexilcetona (MCK), que, en su forma completamente deshidrogenada daría acetofenona. Se escoge la acetofenona como base para el estudio de las cetonas aromáticas por ser la más simple en ese grupo, contaría con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 4.9wt%.

Actualmente, la acetofenona (ACP) se obtiene como subproducto de la ruta del cumeno para la síntesis del fenol (Knop *et al.*, 1989), aunque también podría obtenerse por la acetilación del benceno (Singh & Pandey., 1997) o en distintas reacciones a partir de derivados de la lignina (D'Ambra *et al.*, 2023).

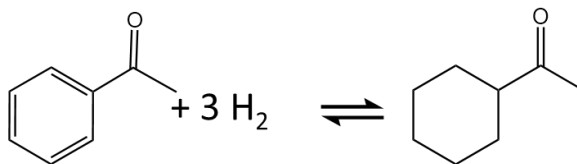


Fig. 12. Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par ACP/MCK

- Metoxiciclohexano (MCE), una vez libera el hidrógeno daría lugar a la molécula metoxibenceno, también conocida como anisol. Se utiliza como base para los compuestos con enlaces éter que podrían obtenerse, pudiendo obtener una capacidad de hidrógeno de 5.5wt%.

El anisol (ANS) se produce tradicionalmente en fase líquida alcalina haciendo reaccionar compuestos como bromobenceno y metanol, sin embargo, este proceso se encuentra restringido por su impacto ambiental. Como alternativa sostenible para la síntesis de anisol, se recurre a la reacción entre el fenol y dimetil carbonato, DMC. (Dang *et al.*, 2016). En este caso la reacción tiene lugar en fase gas y, por un lado, el DMC es considerado un producto verde, y, por otro, el fenol se puede extraer de las transformaciones recogidas anteriormente. Por otra parte, tanto este compuesto como el guayacol, que presenta un grupo hidroxilo en posición para respecto al metoxi, son compuestos habituales tanto en la pirólisis de la biomasa como en el procesamiento de ligninas.

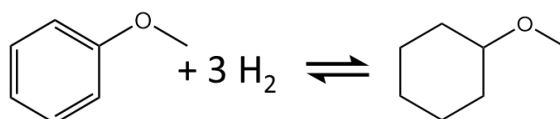


Fig. 13. Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par ANS/MCE

En cuanto a la familia de compuestos furánicos, se escogen los siguientes compuestos:

- Tetrahydrofurano (THF), para obtener furano. En este caso el hidrógeno almacenado supondría un 5.9wt%. El furano se obtiene por la descarbonilación catalítica de furfural (Hoydonckx *et al.*, 2012).

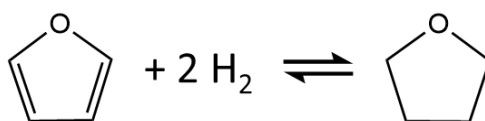


Fig. 14. Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par FUR/THF

- 2-Metiltetrahydrofurano (2-MTHF), para dar 2-metilfurano, siendo ésta una deshidrogenación estudiada y recogida en la patente “*Dehydrogenation of tetrahydrofuran and alkylsubstituted tetrahydrofurans*” (Tumolo., 1974). Con la posibilidad de almacenar un 4.9w%. Se obtiene como subproducto de la producción de alcohol furfúrico a partir de furfural (Hoydonckx *et al.*, 2012), así como en hidrogenaciones de 5-hidroximetilfurfural, principal aldehído obtenido en la deshidrogenación de las hexosas (An *et al.*, 2019).

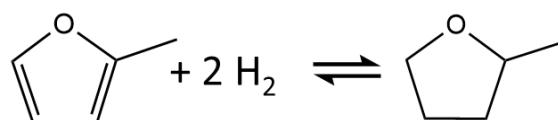


Fig. 15. Equilibrio de hidrogenación/deshidrogenación del par 2-MFUR/2-MTHF

Se ha considerado que estas moléculas, de naturaleza furánica o aromática, pueden utilizarse como LOHCs, permitiendo el desarrollo de portadores obtenidos a partir de fuentes renovables. En la Figura 16, se muestra la estructura de las formas hidrogenadas y deshidrogenadas de estos compuestos; dado que en general, la hidrogenación ha sido más estudiada en la literatura, se ha centrado este estudio en las reacciones de deshidrogenación.

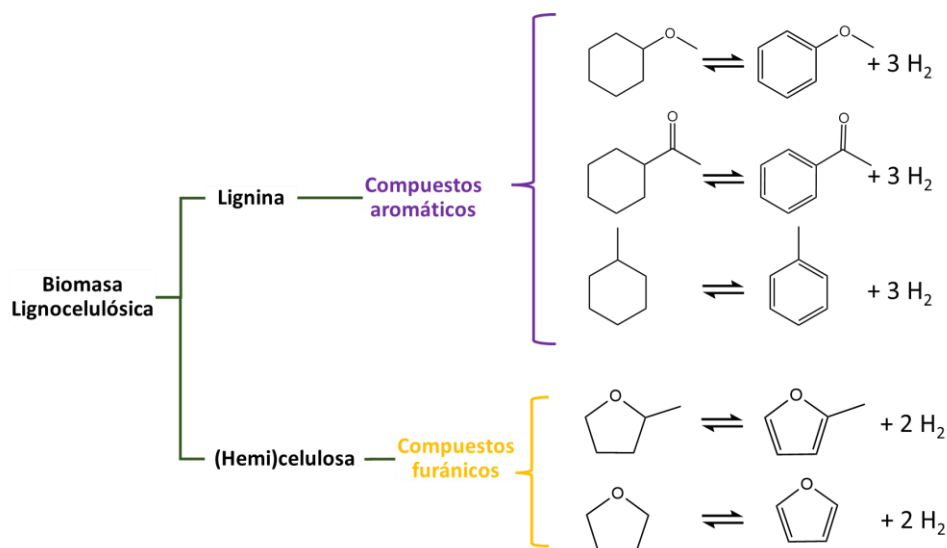


Fig. 16. Esquema de las moléculas de estudio

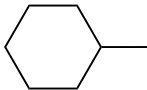
3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. REACTIVOS Y CATALIZADORES

A continuación, se presentan los distintos reactivos y catalizadores utilizados, así como sus propiedades físicas.

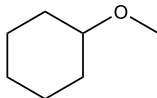
El metilciclohexano, cuyas propiedades se adjuntan en la Tabla I, es suministrado por Sigma-Aldrich.

Tabla I. Propiedades físicas del metilciclohexano

Nombre	Metilciclohexano
CAS	203-624-3
Fórmula molecular	C_7H_{14}
Estructura química	
Peso molecular (g/mol)	98.19
Densidad (g/ml)	0.77
Pureza (%)	99
Punto de ebullición (°C)	101

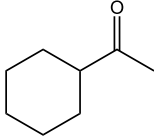
Para el caso del metoxiciclohexano, cuyas propiedades se muestran en la Tabla II, se adquiere de TCI Chemicals.

Tabla II. Propiedades físicas del metoxiciclohexano

Nombre	Metoxiciclohexano
CAS	931-56-6
Fórmula molecular	$C_7H_{14}O$
Estructura química	
Peso molecular (g/mol)	114.19
Densidad (g/ml)	0.88
Pureza (%)	>98
Punto de ebullición (°C)	135

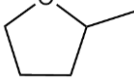
El ciclohexilmetil cetona ha sido obtenido en ThermoFisher Scientific Chemicals, y sus propiedades físicas se muestran en la Tabla III.

Tabla III. Propiedades físicas del metilciclohexilcetona

Nombre	Ciclohexilmetil cetona
CAS	823-76-7
Fórmula molecular	$C_8H_{14}O$
Estructura química	
Peso molecular (g/mol)	126.20
Densidad (g/ml)	0.92
Pureza (%)	95
Punto de ebullición (°C)	181

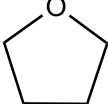
El 2-metiltetrahidrofurano fue adquirido en Sigma-Aldrich, y sus propiedades se encuentran recogidas en la Tabla IV.

Tabla IV. Propiedades físicas del 2-metiltetrahidrofurano

Nombre	2-Metiltetrahidrofurano
CAS	96-47-9
Fórmula molecular	$C_5H_{10}O$
Estructura química	
Peso molecular (g/mol)	86.13
Densidad (g/ml)	0.86
Pureza (%)	≥99.5
Punto de ebullición (°C)	78

El tetrahidrofurano se obtiene de VWR y sus propiedades físicas están recogidas en la Tabla V.

Tabla V. Propiedades físicas del tetrahidrofurano

Nombre	Tetrahidrofurano
CAS	109-99-9
Fórmula molecular	C_4H_8O
Estructura química	
Peso molecular (g/mol)	72.11
Densidad (g/ml)	0.89
Pureza (%)	≥99.9
Punto de ebullición (°C)	66

Los catalizadores comerciales utilizados están recogidos en la Tabla VI. Se tratan de catalizadores disponibles comercialmente y utilizados en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación.

Tabla VI. Catalizadores comerciales utilizados en este trabajo

Catalizador	Pt/Al ₂ O ₃	Pd/C	Pd/Al ₂ O ₃	Pt/C
Suministrador		ENGELHARD		BASF
Código	ESCAT-226	ESCAT-26	ESCAT-18	-
Carga metálica (%)		0.5		

En este estudio también se han utilizado catalizadores preparados en el laboratorio. Como soportes para los catalizadores sintetizados se utilizarán Aerolyst7711, compuesto por TiO₂, de Degussa-Hüls; y SiO₂ de BASF, ambos en forma de pastillas (*pellet*). Como precursor se utilizará el cloruro de paladio (II), Pd/Cl₂, de Panreac.

3.2. IMPREGNACIÓN

Algunos de los catalizadores utilizados en este estudio han sido preparados por medio del método de impregnación por mojado incipiente. Esta técnica se basa en poner en contacto un soporte con volumen de poro conocido en contacto con el mismo volumen de una disolución de precursor. Los cálculos referidos a esta parte se recogen en el Apéndice B.1.

Esta disolución debe tener una concentración determinada para que el catalizador final tenga la carga deseada. Una vez preparada, esta disolución es impregnada por goteo sobre el soporte, el cual ya se encuentra tamizado entre 250-355µm, intentando hacer un reparto lo más homogéneo posible.

Una vez realizada la impregnación, el catalizador se introduce en la estufa durante 24h a 110°C para retirar la humedad. Posteriormente es calcinado a 300°C por 2h (Mekasuwandumrong *et al.*, 2009) y reducido en una corriente de 20ml/min H₂/N₂ (50/50) a la misma temperatura.

3.2.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente ICP-MS

Esta técnica se aplicará en los catalizadores impregnados en el laboratorio para cuantificar su carga metálica, para ello se utilizará un equipo ICP-MS modelo *Neptune Plus* (Thermo Scientific) disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo, Figura 17. Los resultados obtenidos quedan recogidos en el Apéndice B.2.



Fig. 17. Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente, ICP-MS *Neptune Plus*, ThermoScientific

Esta tecnología permite realizar un análisis químico de los materiales cuantificando los elementos de interés, en este caso de paladio. Se basa en el acoplamiento de una fuente de iones, plasma acoplado inductivamente, que son posteriormente separados y detectados por un espectrómetro de masas. Al tratarse de una muestra sólida, se requiere una digestión previa utilizando ácidos fuertes, con el objetivo de disolver el analito, en este caso el paladio, y descomponer el sólido; evitando pérdidas y contaminación de la muestra.

3.2 EQUIPO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las reacciones tienen lugar en un reactor de lecho fijo operado a presión atmosférica, Figura 18, cuya temperatura se mantiene por medio de un horno calefactor. Tanto entrada como salida se encuentran calorifugadas para evitar condensaciones de reactivos y productos en las canalizaciones, así como para realizar la evaporación del reactivo.

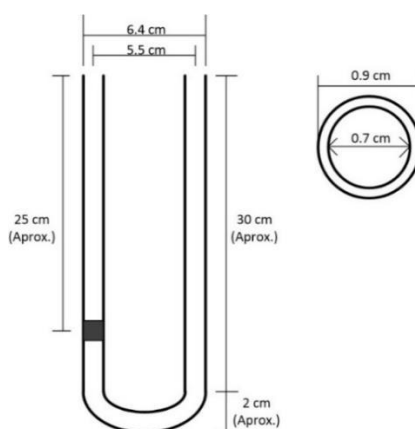


Fig. 18. Esquema reactor con dimensiones

El reactivo se introduce por medio de una bomba de jeringa. El reactivo se introduce en fase líquida y al entrar en contacto con la canalización a alta temperatura, pasa a fase gaseosa.

La alimentación en fase gaseosa consta de un 10% del reactivo y un 90% de inerte, siendo éste el nitrógeno, para un flujo total de 15ml/min. Previo a la reacción el catalizador se reduce haciendo pasar una corriente 50/50 de H_2/N_2 (molar) en un flujo de 20ml/min durante el calentamiento con una rampa de 8K/min, hasta la temperatura deseada.

El catalizador se tamiza en un tamaño determinado: 250-355 μm , de esta manera se minimiza la caída de presión en el lecho para que se mantenga constante, teniendo lugar la reacción a presión atmosférica. Además, este tamaño impide que pase a través del soporte de frita evitando la llegada de polvo al cromatógrafo ya que podría ser nocivo para la columna. Al lecho de catalizador se le añade la cantidad de vidrio tamizado en el mismo rango de tamaños, para obtener una altura de lecho de 1.7cm.

Una vez el catalizador ha sido reducido, se coloca el sistema en posición de *bypass* para proceder a la estabilización de la señal de concentración del reactivo. Se necesita realizar este paso para poder comparar la concentración que produce el reactivo antes y después de la reacción, pudiendo así determinar cuál ha sido el nivel de conversión alcanzado. Cuando se alcance una señal estable, se procede con el análisis de la reacción, cambiando la posición de las válvulas para que el flujo de gas pase por el reactor. Antes de comenzar con la medida, es necesario dejar un segundo tiempo de estabilización, el cual se ha de anotar. Este periodo equivale al tiempo que tarda flujo gaseoso en atravesar todo el reactor y llegar al cromatógrafo, así como de alcanzar una señal estable. Cuando ha transcurrido ese tiempo, se comienza con las medidas que darán lugar a los puntos experimentales. A continuación, se recogen un esquema, Figura 19, así como una imagen, Figura 20, del montaje para la reacción.

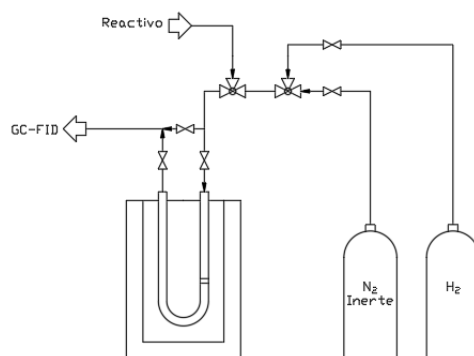


Fig. 19. Diagrama representativo del equipo de operación

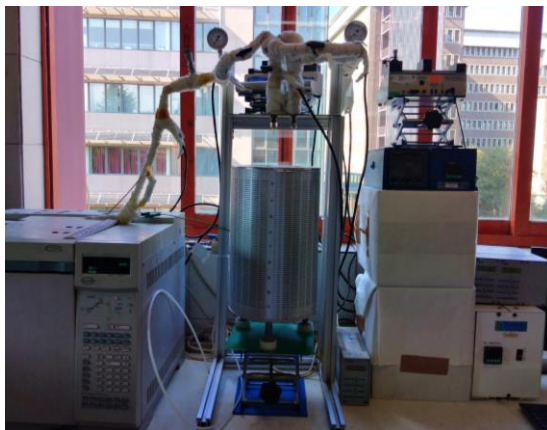


Fig. 20. Imagen del montaje utilizado para los ensayos de reacción

3.3. ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

3.3.1. Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama (GC-FID)

El cromatógrafo utilizado es un GC-FID HP 6890 conectado al programa de análisis *Chemstation* con una columna capilar TRB 5MS (30m, 0.25mm) como fase estacionaria. La columna cromatográfica permitirá separar los distintos componentes de la mezcla gaseosa de salida del reactor en función de su afinidad con la columna, previa inyección de un volumen fijo de estos gases en una corriente de gas portador inerte, que en este caso es el nitrógeno. La detección de los compuestos se realiza en un detector de ionización de llama, FID, donde una llama de hidrógeno y aire oxida las moléculas orgánicas generando iones que son recogidos por un electrodo donde se produce una señal eléctrica. La técnica FID es especialmente adecuada para estas reacciones ya que es muy sensible a compuestos que contienen carbono e hidrógeno incluso en bajas concentraciones (Shellie, 2013).

Dentro del análisis e identificación de productos, se deben tener en cuenta varios aspectos. Por un lado, se encuentra el tiempo de retención el cuál será distinto para cada uno de los productos y está directamente relacionado con la estructura de la molécula y su afinidad por la columna, cumpliéndose de manera general que aquellos productos más pesados aparecerán a tiempos más largos, utilizándose por tanto para la labor de identificación. Por otro lado, también es representativa el área de los picos del cromatograma, ya que se encuentra directamente relacionada con la cantidad que hay de dicho compuesto, que, combinado con un calibrado, cumplirá una labor semicuantitativa.

Sin embargo, para una correcta identificación y cuantificación, se debe definir un programa de temperaturas adecuado, es decir, que la rampa de calentamiento que se aplique a la columna sea tal que por un lado los tiempos de retención estén lo

suficientemente separados y no se encuentren solapados. Dicha rampa de temperaturas se introduce en el equipo establecida en base a experiencias similares:

- Temperatura inicial: 40°C, durante 2min.
- Rampa de temperatura de 30°C/min.
- Temperatura final: 250°C, durante 2min.

Para el ámbito de cuantificación, es necesario realizar previamente un calibrado que relacione el área con la concentración. Para ello se colocará el equipo en posición de *bypass*, donde la corriente no pasa por el lecho, y se medirá los valores de área obtenidos para distintas concentraciones pudiendo elaborar una recta de calibrado. Se realizará un calibrado con el reactivo hidrogenado, así como con el producto deshidrogenado deseado, obteniéndose el resto de los valores aplicando los factores de respuesta.

3.3.2. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

Se realiza un análisis cualitativo para completar la identificación de aquellos productos secundarios se realiza un análisis cualitativo por medio de la cromatografía de gases acoplada a una detección por espectrometría de masas, GC-MS *Shimadzu* QP 2010, Figura 21, con la misma columna que el GC-FID. La corriente de salida del reactor es recogida por condensación en acetona y octano en un baño de hielo.

Esta técnica permite identificar y analizar compuestos traza en mezclas compuestas, teniendo un mayor grado de sensibilidad que el GC-FID.



Fig. 21. Cromatografía de gases acoplada a una detección por espectrometría de masas, GC-MS *Shimadzu* QP 2010

3.4. CARACTERIZACIÓN

Las distintas técnicas de caracterización empleadas pretenden demostrar los distintos cambios tanto físicos como químicos que tienen lugar durante la reacción cuyo efecto es una modificación en la actividad del catalizador.

3.4.1. Fisisorción de nitrógeno

La morfología de los catalizadores frescos y usados será caracterizada mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno utilizando un equipo ASAP 2020, Figura 22. Esta técnica permite determinar el área superficial de un sólido midiendo la interacción del nitrógeno con la superficie, representando la cantidad de gas adsorbida frente a la presión relativa.



Fig. 22. Dispositivo para la fisisorción ASAP 2020

La forma de dicha isoterma aporta información acerca de la estructura porosa del sólido, en función de la forma se pueden distinguir distintas isotermas definidas por la IUPAC en 1985, Figura 23, dividiéndolas en 6 categorías:

- Tipo I: es una forma característica de sólidos microporosos, diferenciando entre las subcategorías I.a para microporos más estrechos, mientras que el tipo I.b se correspondería a microporos más anchos.
- Tipo II: se admite para sólidos macroporosos donde se distingue una primera etapa de adsorción monocapa, seguida de una adsorción multicapa. La subcategoría II.b presenta un fenómeno de histéresis debido a la condensación capilar.
- Tipo III: correspondiente a sólidos macroporosos con una interacción débil entre adsorbente-adsorbato.
- Tipo IV, es característica de sólidos mesoporoso, presentando de nuevo el fenómeno de histéresis para el caso IV.a.
- Tipo V: indica una interacción débil entre adsorbato-adsorbente en un sólido microporoso o mesoporoso.
- Tipo VI: este caso está asociado a una adsorción por capas.

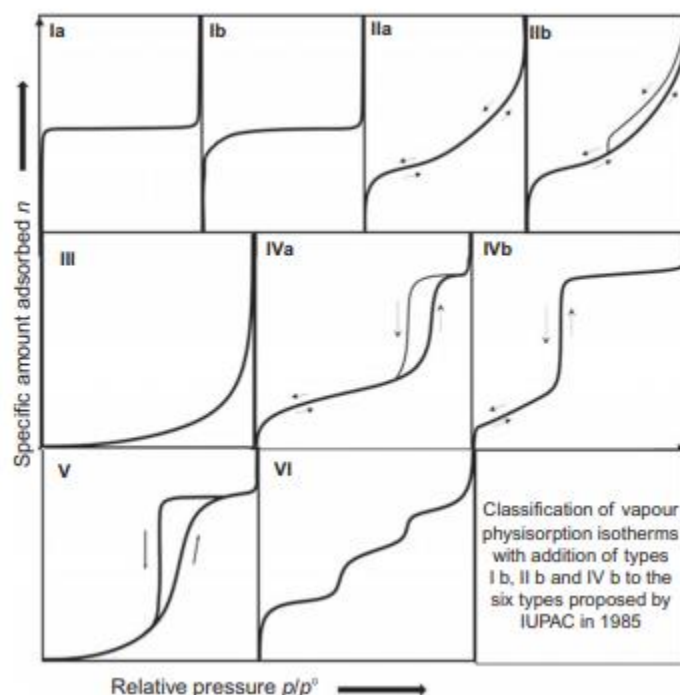


Fig. 23. Clasificación de las isothermas de adsorción IUPAC (Rouquerol et al., 2014)

3.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La dispersión del metal sobre el soporte de los catalizadores se mide por medio de un TEM JEOL 1011, disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, Figura 24. La técnica requiere de la generación de un haz de electrones por un filamento de wolframio incandescente, los cuales son acelerados por una diferencia de potencial. La desviación de este haz se corrige haciéndolo pasar por un campo electromagnético creado por una bobina denominada lente condensadora, para posteriormente impactar con la muestra. Los electrones transmitidos pasarán por otras dos lentes: la objetivo, encargada de generar una imagen preliminar; y la lente proyectora, que corregirá la posible desviación. Por último, el haz de electrones impacta con una pantalla fluorescente donde se genera la imagen bidimensional que se observa desde el ordenador.



Fig. 24. Espectro Electrónico de Transmisión JEOL-1011

3.4.3. Ensayos a Temperatura Programada (TP)

Los métodos térmicos de caracterización se basan en medir una propiedad determinada del material y cómo ésta cambia al ser sometido a una rampa de temperatura. En el caso particular del ensayo de oxidación a temperatura programada, TPO, se mide la interacción entre la materia y una fase gas de 5% O₂/He, obteniéndose distintos perfiles de oxidación. Los ensayos a temperatura programada se realizarán en un equipo *Micromeritics AutoChem II 2920* acoplado a un espectrómetro de masas modelo *Pfeiffer Vacuum Omnista*, Figura 25.



Fig. 25. Equipo para los ensayos a temperatura programada: *Micromeritics AutoChem II 2920* acoplado a un espectrómetro de masas modelo *Pfeiffer Vacuum Omnista*

A la hora de realizar este análisis, se utilizan dos programas de temperatura. En un principio, se someterá al catalizador fresco a una rampa de 5°C/min hasta 950°C; en base al resultado obtenido, se ajustará la rampa a 3°C/min dentro del rango en que puedan aparecer los depósitos carbonosos; utilizando en ambos casos un flujo de gas 15cm³/min. Los resultados son recogidos en el apartado 4.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ESTUDIOS PREVIOS DE DESHIDROGENACIÓN

4.1.1. Deshidrogenación de precursores de compuestos aromáticos

En este apartado, se evaluará la deshidrogenación de distintas moléculas que representan las variantes aromáticas que pueden derivarse de la biomasa lignocelulósica. Los productos de deshidrogenación de las moléculas seleccionadas cuentan con un anillo aromático, acompañado de un metil en el caso más sencillo o de un grupo éter y éster en los casos más complejos. Se utiliza el caso de la deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno como base para este estudio pues es una reacción ampliamente estudiada, y es el LOHC empleado en proceso comercial de almacenamiento de hidrógeno desarrollado por la empresa Chiyoda.

4.1.1.1. Deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno

Estas moléculas no son solo las más sencillas de las aquí recogidas, sino que a su vez es un sistema que se encuentra ya establecido, conociendo que el catalizador más extendido es el platino sobre alúmina (Meng et al., 2021). En este caso, se llevará a cabo la reacción sobre dicho catalizador con una carga de 0.5%. Se han buscado cargas bajas de fase activa para estos estudios preliminares, para facilitar la comparación de reactividades de los distintos compuestos considerados, así como para observar posibles efectos de desactivación.

La reacción observada en este caso, Figura 26, es la deseada ya que el único producto que se forma es el tolueno, producto deshidrogenado de interés, sin que aparezca ningún tipo de ruptura de anillo o craqueo de la molécula; corroborando lo recogido en la bibliografía.

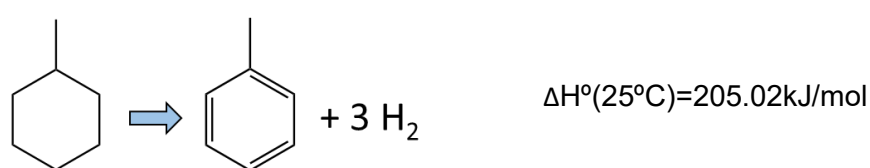


Fig. 26. Formación de productos en la deshidrogenación de MCH sobre 0.5% Pt/Al₂O₃, con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada.

Se realizan ensayos de reacción con la misma cantidad de catalizador, pero variando la temperatura de operación para observar el efecto que tiene en la reacción. Se comienza evaluando la reacción a una temperatura intermedia, 250°C, a partir de la cual se comienza a realizar un barrido de temperaturas con una diferencia de 50°C. Se observa que a 250°C, Figura 27.A, la conversión inicial es relativamente baja y se produce una rápida desactivación. Al realizar el ensayo a una temperatura inferior, 200°C, la reacción no tiene lugar.

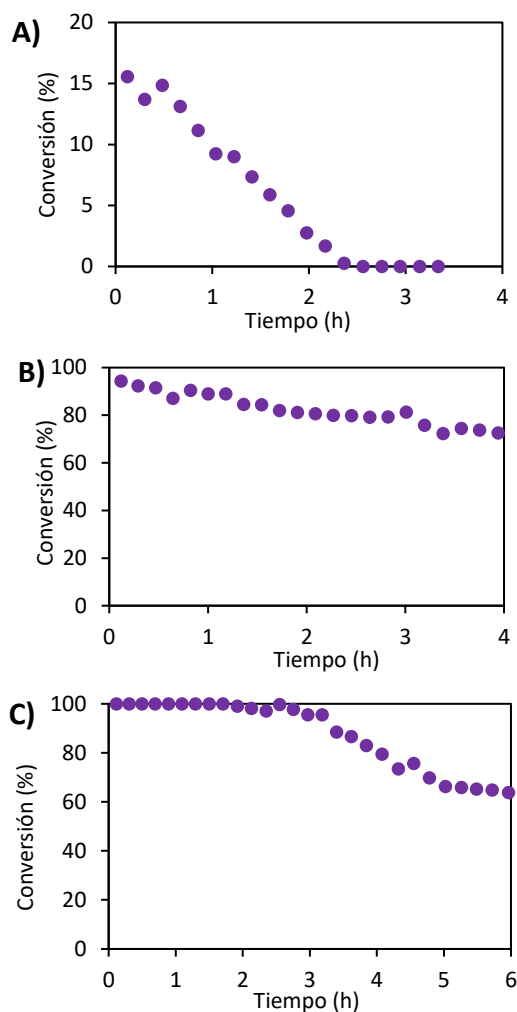


Fig. 27. Conversión frente al tiempo para la deshidrogenación de MCH sobre 0.5% Pt/Al₂O₃ a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 300°C, D) 350°C

Se observa que, en este caso, la reacción está claramente favorecida a altas temperaturas, donde, además, se observa que la conversión alcanza un valor estable entre el 60-70% para las temperaturas de operación de 300°C y 350°C, Figura 27.B y 28.C, respectivamente.

Por otro lado, la selectividad hacia el tolueno se mantiene en todo momento cercana a un 100%, independientemente de la temperatura de operación seleccionada, obteniéndose tolueno como único producto de la reacción.

Estos resultados demuestran que el catalizador seleccionado es adecuado para llevar a cabo esta deshidrogenación de manera eficiente, si bien los efectos de desactivación no son despreciables.

4.1.1.2. Deshidrogenación de metoxiciclohexano a anisol

En este caso, se comienza evaluando la reacción a partir de los 250°C, ya que se parte de los resultados obtenidos en los experimentos realizados con el

metilciclohexano, donde a dicha temperatura se observan valores de conversión lo suficientemente elevados como para detectar la desactivación posterior.

Los resultados obtenidos, demuestran que la reacción deseada, en la cual se libera anisol e hidrógeno, no tiene lugar. Sino que lo que ocurre son diversas reacciones indeseadas protagonizadas por la ruptura del anillo y la pérdida del grupo éter, Figura 28.

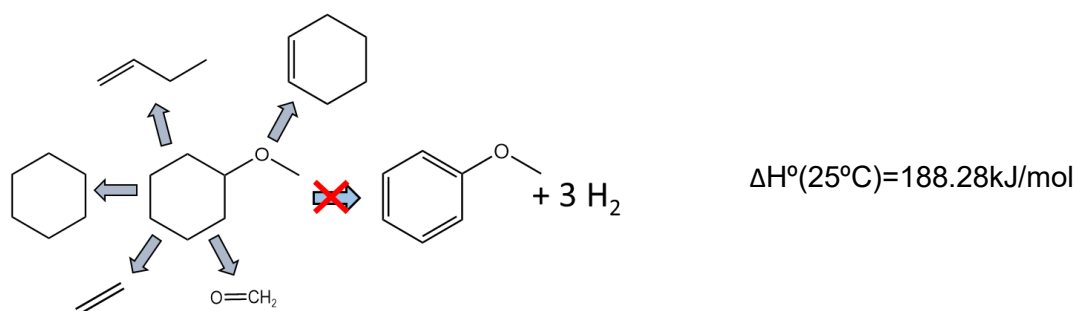


Fig. 28. Formación de productos en la deshidrogenación de MCE sobre 0.5% PtAl₂O₃, con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada.

La conversión evoluciona favorablemente con un aumento de temperatura, pasando de un 12% a 250°C a encontrarse en torno al 50% para las temperaturas elevadas, Figura 29.1 (A, B, C). En todos los casos, la conversión parece alcanzar un valor constante en el tiempo, sin presentar una pérdida de conversión notable. Cabe destacar que, a pesar de que la tendencia a la estabilidad es la misma, las conversiones alcanzadas a 300°C son ligeramente superiores a las obtenidas en 350°C, lo que puede ser debido a una desactivación fomentada por el aumento de la temperatura en ese rango.

La evolución de la selectividad con respecto al tiempo para las distintas temperaturas, Figura 29.2 (A, B, C), demuestran una tendencia similar: en los primeros puntos la tendencia es a romper el enlace éter liberando ciclohexeno y metanol, sin embargo, con el tiempo, esta reacción disminuye. Con el tiempo parece imponerse otro tipo de pérdida del grupo éter, donde se libera ciclohexano y formaldehído.

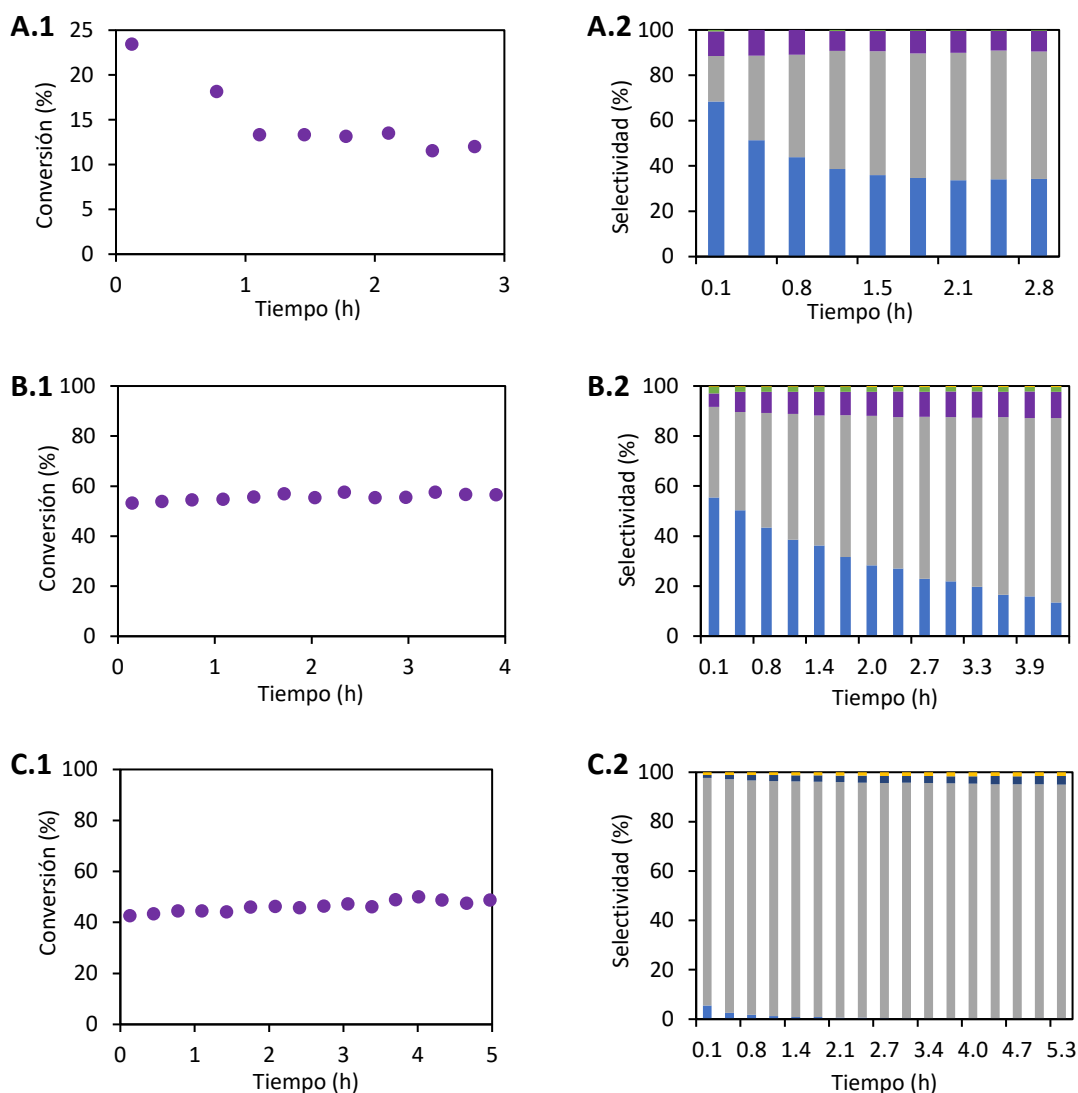


Fig. 29. Conversión (1) y selectividad (2) frente al tiempo para la deshidrogenación de MCE sobre 0.5% Pt/Al₂O₃ a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 300°C, C) 350°C. Donde: ● Formaldehído, ● Buteno, ● Metanol, ● Ciclohexano, ● Ciclohexeno

Los resultados obtenidos hacen que se descarte esta reacción para un análisis en mayor profundidad, ya que ni siquiera se observa la presencia de la deshidrogenación. Estos resultados sugieren que la ruptura del enlace C-O es más fácil que la ruptura de C-H, necesaria para la deshidrogenación. Por otra parte, la presencia del enlace C-O parece debilitar los enlaces C-C del ciclo, observando esas reacciones de craqueo del anillo que no estarían presentes en el caso del metilciclohexano.

4.1.1.3. Deshidrogenación de ciclohexilmetilcetona a acetofenona

Al igual que el caso anterior, la primera temperatura estudiada fue 250°C. En este caso, la evolución de la reacción sí que da el producto deseado, aunque acompañado de bastantes compuestos secundarios, algunos de ellos derivados de una deshidrogenación parcial pero la gran mayoría presentan alteraciones en el sustituyente cetónico, Figura 30.

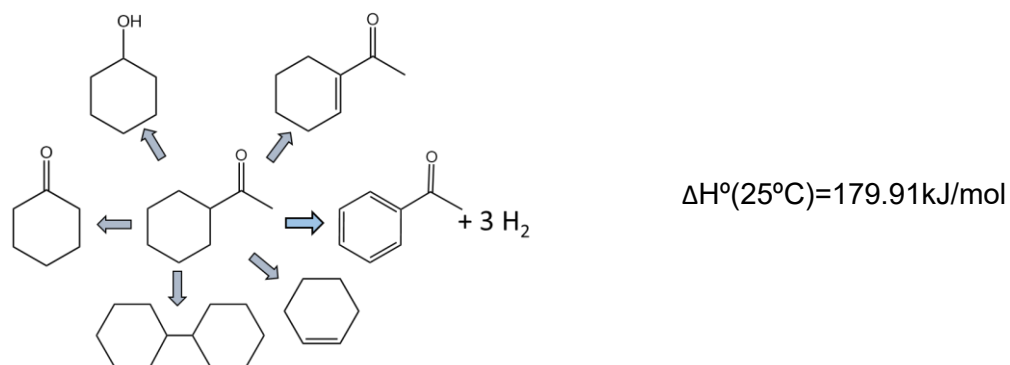


Fig. 30. Formación de productos en la deshidrogenación de MCK sobre 0.5% Pt/Al₂O₃, con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada.

Las conversiones obtenidas no difieren mucho entre las tres temperaturas evaluadas, donde se alcanza un valor de conversión estable entorno a un 6%, con un ligero aumento con la temperatura, Figura 31.1 (A, B, C). En la temperatura más baja, 250°C, se observa una conversión inicial mucho más elevada, seguida de una rápida caída hacia valores más bajos para luego estabilizarse. Este brusco cambio, no es detectado para las temperaturas superiores, sugiriendo que los productos de reacción mayoritarios a altas temperaturas pueden generar algún tipo de desactivación catalítica.

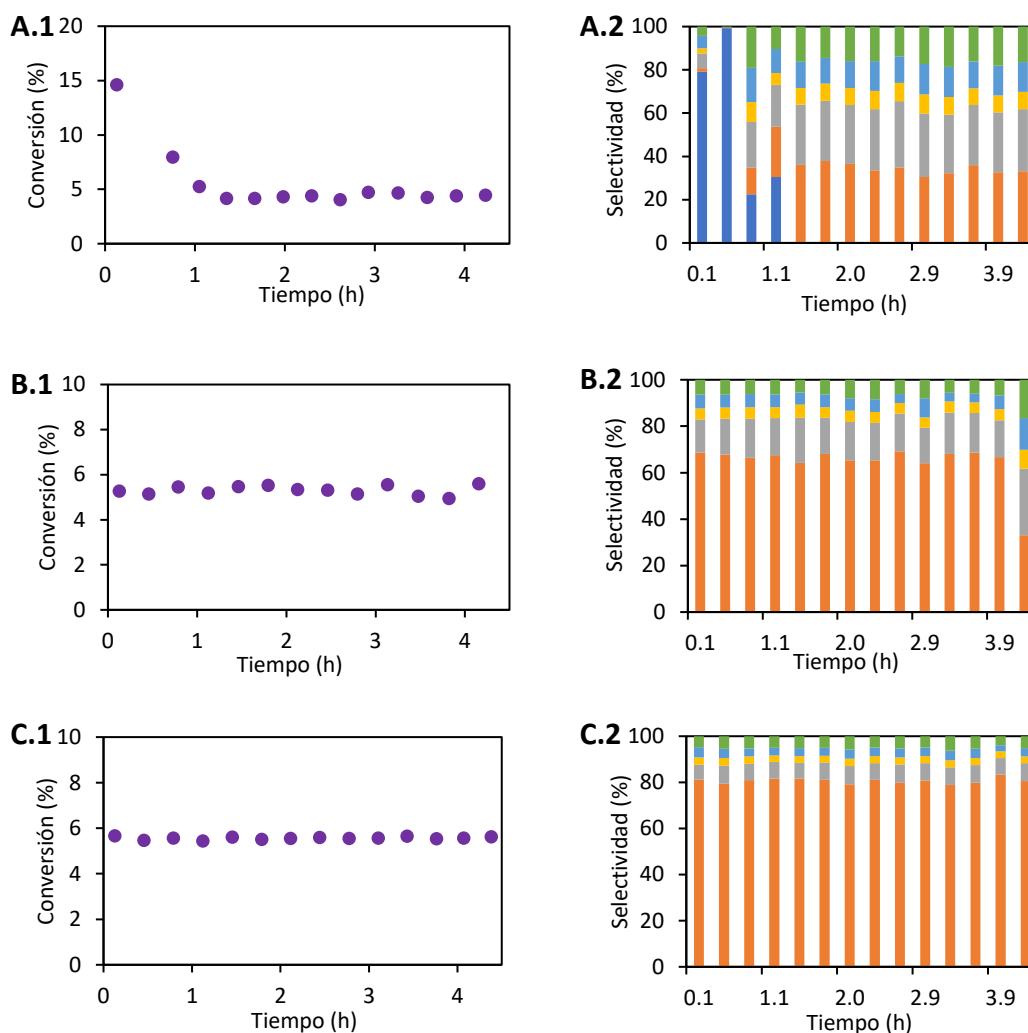


Fig. 31 . Conversión (1) y selectividad (2) frente al tiempo para la deshidrogenación de MCK sobre 0.5% Pt/Al₂O₃ a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 275°C, C) 300°C.

Donde: ● Bicyclohexil, ● 1-(1-ciclohexen-1-il)-etanona, ● Ciclohexanona, ● Ciclohexanol, ● Ciclohexeno, ● Acetofenona

La selectividad hacia la acetofenona aparece únicamente a baja temperatura y tan solo durante los primeros puntos de mayor conversión. En los ensayos realizados a mayores temperaturas, 275°C y 300°C, la acetofenona no aparece en ningún momento, presentando productos referidos a la pérdida del grupo cetona, siendo el compuesto predominante el ciclohexeno. Sin embargo, cabe destacar que, aunque de forma decreciente con la temperatura, se observa la 1-(1-ciclohexen-1-il)-etanona, producto de una deshidrogenación parcial, que también es interesante desde el punto de vista de la liberación de hidrógeno. Esto queda reflejado en la Figura 31.2 (A, B, C).

La reacción de deshidrogenación, a pesar de tener lugar en cierta extensión, alcanza unos rendimientos bajos, estando el producto deseado acompañado de múltiples productos de reacción. Algunos de ellos, como el caso del bicyclohexil, que es

especialmente pesado, pueden llevar a la formación de depósitos carbonosos que dificulte la actividad catalítica.

Por otra parte, el hecho de que las condiciones en las que aparece la acetofenona sean las que dan lugar a una mayor desactivación, sugieren la participación de este compuesto en la misma. Aunque para confirmarlo se requerirían estudios más detallados, alejados del objetivo de este trabajo, parece que la acetofenona pueda ser participe en algún tipo de proceso de polimerización, que da lugar a moléculas orgánicas más pesadas responsables del ensuciamiento del catalizador.

4.1.2 Deshidrogenación de precursores de compuestos furánicos

Las moléculas presentadas a continuación pretenden representar la segunda gran familia de compuestos derivados de la biomasa lignocelulósica que son aquellas moléculas derivadas del furano. El furano es un anillo aromático formado por cuatro átomos de carbono y uno de hidrógeno; siendo en su forma hidrogenada el tetrahidrofurano. En este caso se estudiará la deshidrogenación del tetrahidrofurano y del 2-metiltetrahidrofurano, que representaría a aquella fracción de moléculas con alquilaciones.

4.1.2.1. Deshidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano a 2-metilfurano

Al igual que en el caso de los compuestos aromáticos, se selecciona una reacción ya estudiada como punto de partida, para luego comenzar a estudiar otras posibilidades. En este caso se selecciona como base la deshidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano sobre un catalizador de paladio sobre carbón con una carga de 0.5% en el metal activo. Para luego compararlo la deshidrogenación de la molécula sin radicales, el tetrahidrofurano, en las mismas condiciones.

Dicha molécula es seleccionada basándose en la patente de 1974 elaborada por A. Tumolo, en la cual se estudia la deshidrogenación del tetrahidrofurano y sus derivados ramificados utilizando como ejemplo el 2-metiltetrahidrofurano, llegando a alcanzar selectividades al compuesto deshidrogenado superiores al 80% (Tumolo, 1974).

Durante la reacción, se observa la formación de distintos tipos de productos detectados por el GC-FID, Figura 32. Por un lado, se encuentra la reacción principal hacia el producto totalmente deshidrogenado, 2-metilfurano, pero también tiene lugar una deshidrogenación parcial en el cual se forma un solo enlace dentro del anillo en lugar de los enlaces conjugados característicos del furano. Paralelamente, se detecta la presencia de alquenos, como el buteno, resultado de la ruptura del anillo, que vendría acompañado de la formación de formaldehído o de monóxido de carbono e hidrógeno.

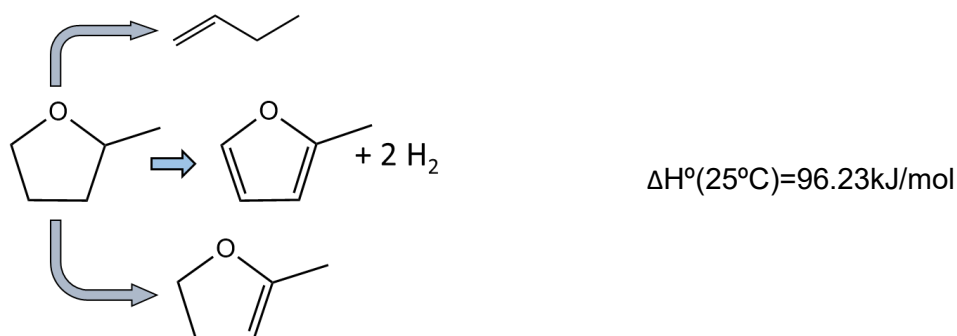


Fig. 32. Formación de productos en la deshidrogenación de 2-MTHF sobre 0.5% Pd/C, con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada.

La conversión de 2-MTHF, Figura 33, hacia productos se mantiene bastante estable en las temperaturas más bajas, 150°C y 200°C, donde a pesar de que se encuentra en valores bastante bajos, la desactivación tiene lugar a una velocidad menor. Sin embargo, conforme se aumenta la temperatura, se aprecia a su vez un aumento en la conversión que decae rápidamente, llegando a quedar completamente desactivado el catalizador en menos de 1h, para 300°C. Se ha realizado a su vez una prueba a mayor temperatura, 350°C, sin embargo, la reacción no tenía lugar, siendo este el límite superior recogido en la patente utilizada como base.

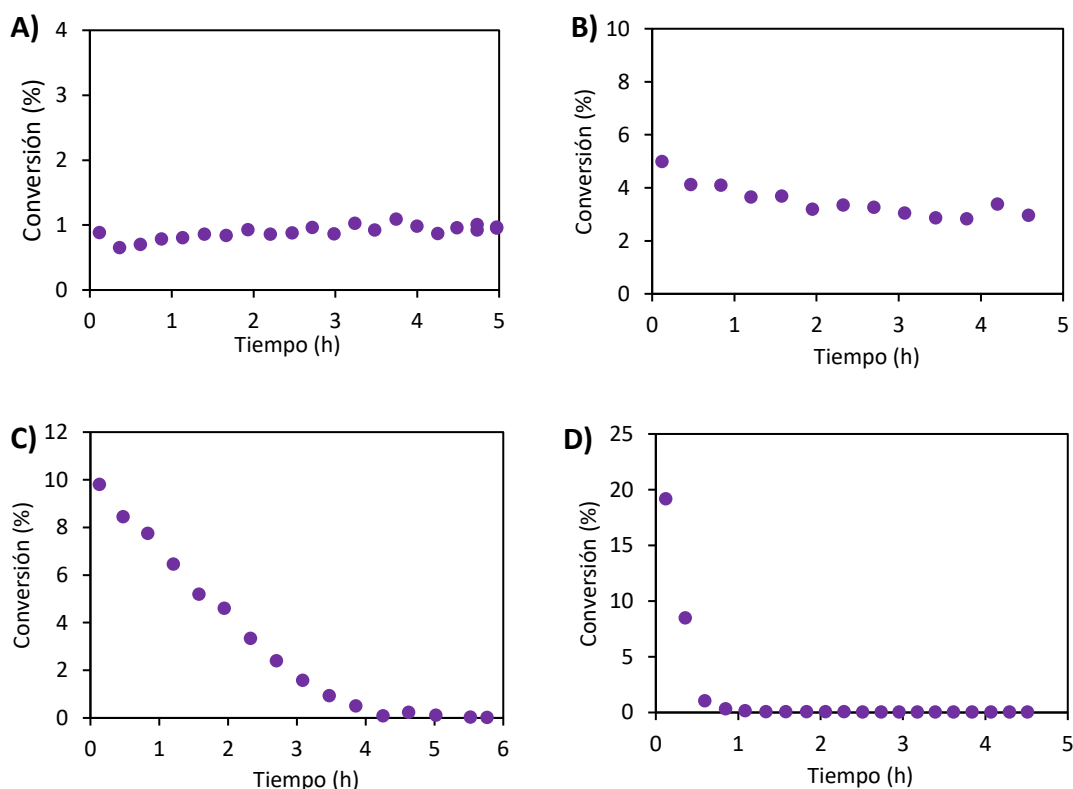


Fig. 33. Conversión frente al tiempo para la deshidrogenación de 2-MTHF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 150°C, B) 200°C, C) 250°C, D) 300°C

Se observa que la selectividad del catalizador hacia el producto de interés es prácticamente total en los casos de baja temperatura. Mientras que, cuando la reacción tiene lugar a mayores temperaturas, con el paso del tiempo se observa la aparición gradual del producto parcialmente deshidrogenado acompañado de la rotura de anillo. La evolución de la selectividad con el tiempo a las distintas temperaturas se recoge en la Figura 34.

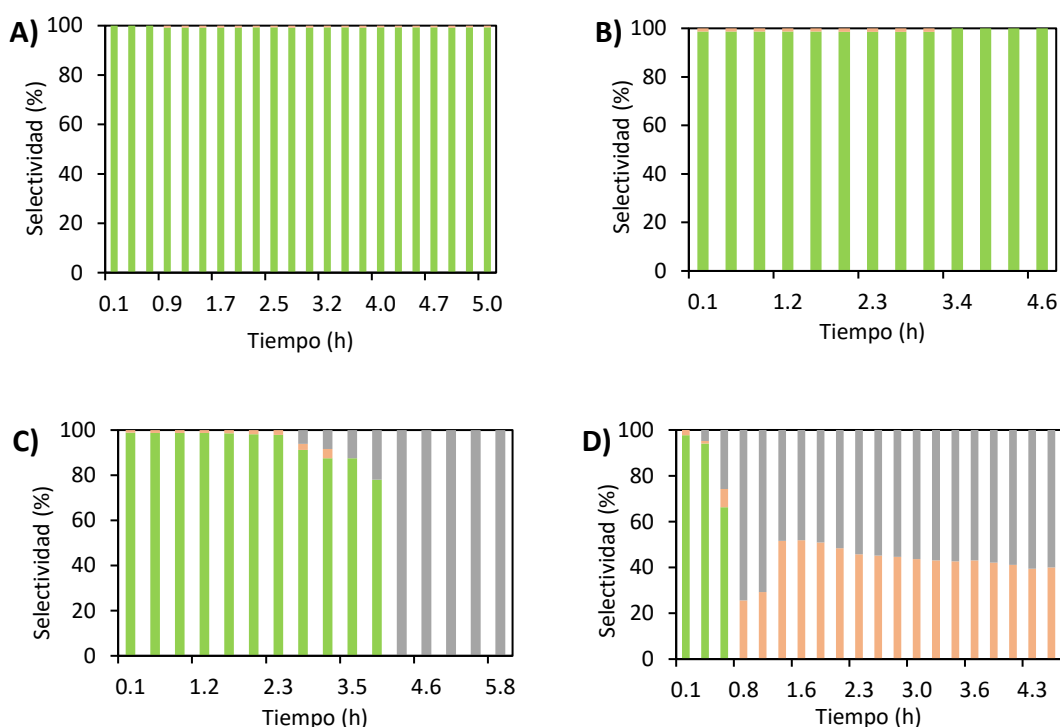


Fig. 34. Selectividad frente al tiempo para la deshidrogenación de 2-MTHF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 150°C, B) 200°C, C) 250°C, D) 300°C. Donde: ● 2,3-Dihidro-5-metilfurano ● Buteno ● 2-Metilfurano

4.1.2.2 Deshidrogenación de tetrahidrofurano a furano

Aunque la patente anteriormente mencionada se centra en la deshidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano, se considera más interesante la deshidrogenación del tetrahidrofurano a furano, ya que el furano es más fácil de obtener de forma selectiva por la decarbonilación del furfural, una de las principales moléculas plataforma. Por otro lado, el 2-metilfurano se obtiene a partir del 5-hidroximetilfurfural con procesos combinados de decarbonilación y desoxigenación del grupo hidroximetilo terminal, en una reacción mucho menos selectiva. A pesar de ello, la deshidrogenación de tetrahidrofurano a furano no se encuentra estudiada en la literatura.

La reacción de deshidrogenación ha sido estudiada sobre el catalizador heterogéneo de paladio sobre carbón activo, con una carga de 0.5%, con distintas temperaturas de reacción, al igual que el anterior caso utilizado como base. Para cada

uno de los ensayos, se evalúa la conversión del tetrahidrofurano con respecto al tiempo, así como la selectividad del catalizador hacia los distintos productos.

El producto de reacción deseado es la molécula completamente deshidrogenada, el furano, donde se mantiene la estructura base añadiendo dos dobles enlaces. Sin embargo, existen otro tipo de reacciones que pueden tener lugar generando productos secundarios no deseados, como el caso del buteno o propileno, Figura 35.

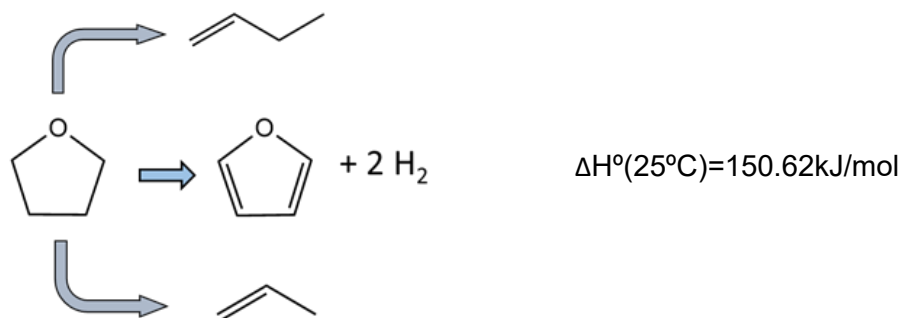


Fig. 35. Formación de productos en la deshidrogenación de THF sobre 0.5% Pd/C, con la entalpía de reacción de la deshidrogenación deseada.

Conforme aumenta la temperatura, las conversiones del tetrahidrofurano obtenidas son más elevadas, tal y como se ve reflejado en la Figura 36. Sin embargo, también se pone de manifiesto que, a elevadas temperaturas, la vida útil del catalizador disminuye en gran medida. A la mayor temperatura evaluada, $350^\circ C$, se llegan a alcanzar conversiones superiores al 80% pero con una actividad inferior a las dos horas; mientras que, al límite inferior evaluado, $200^\circ C$, el catalizador no presenta una desactivación apreciable, aunque con una conversión entorno al 5%.

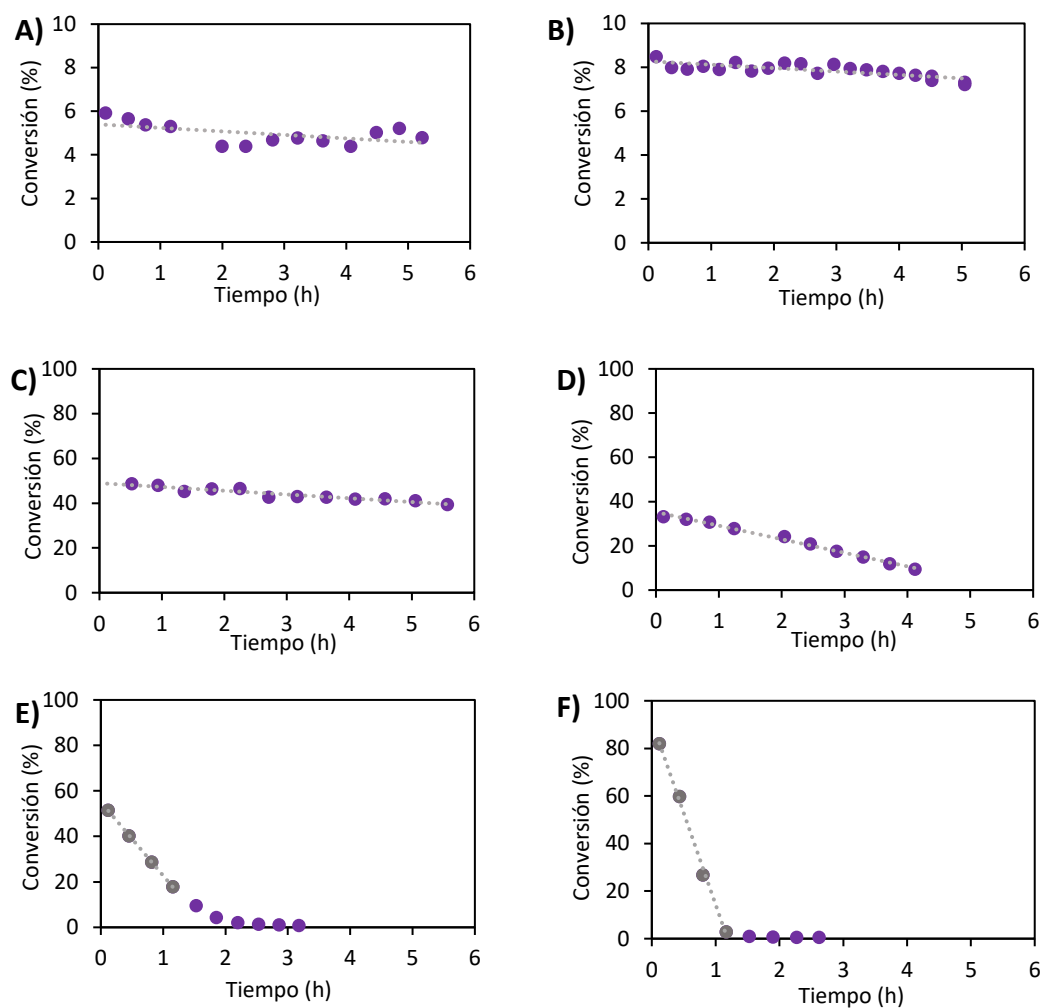


Fig. 36. Conversión frente al tiempo para la deshidrogenación de THF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 200°C, B) 250°C, C) 275°C, D) 300°C, E) 325°C, F) 350°C

Se comprueba que la selectividad hacia el compuesto deshidrogenado, furano, es casi total en el rango de temperaturas inferiores, sin embargo, a temperaturas superiores a los 250°C, la presencia de otros compuestos secundarios en la corriente de salida indica una pérdida de selectividad, tal y como se muestra en la Figura 37. Cabe destacar que el aumento en la concentración de estos compuestos indeseados es un resultado claro del proceso de desactivación del catalizador, coincidiendo normalmente con la pérdida de conversión.

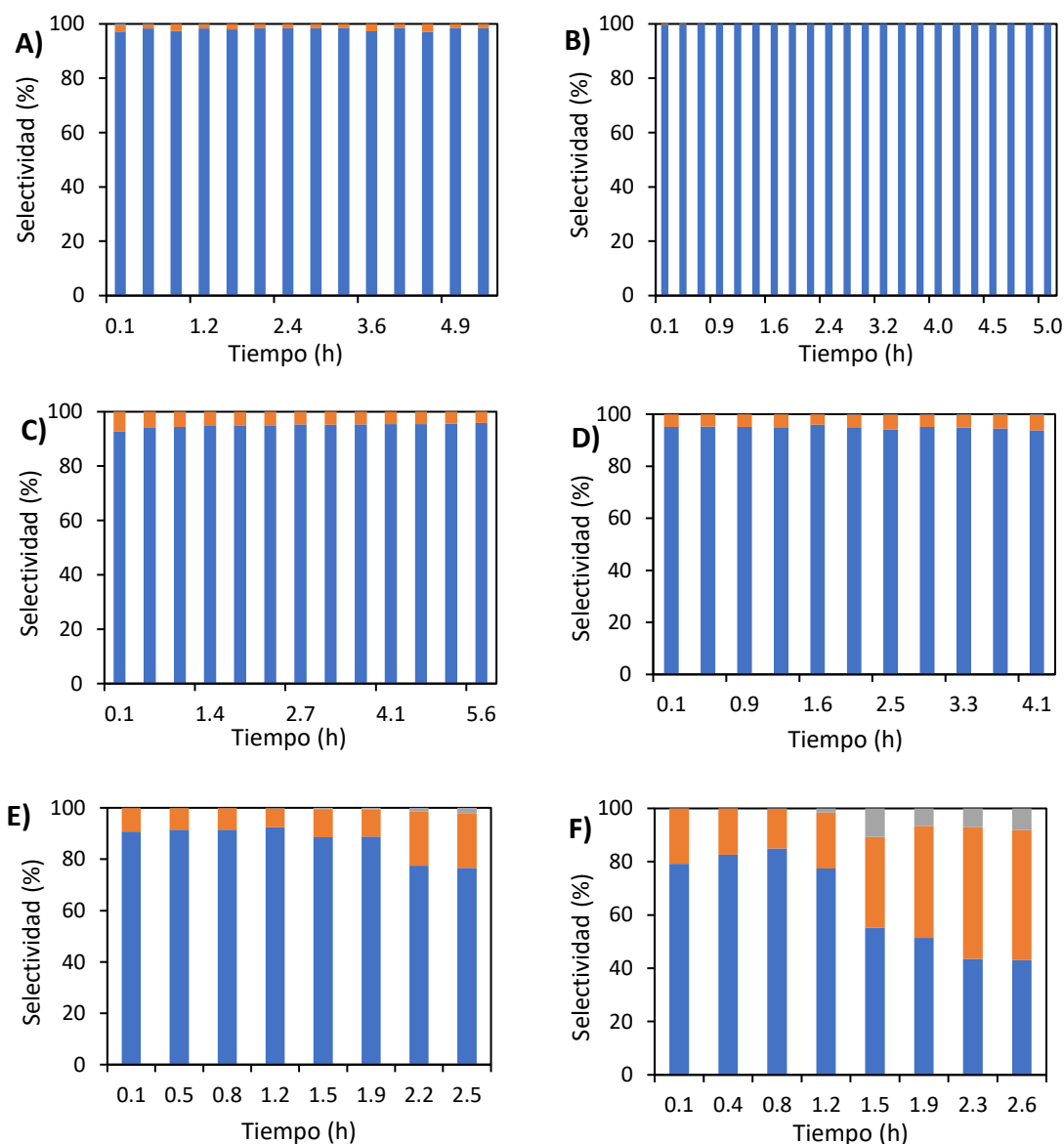


Fig. 37. Selectividad frente al tiempo para la deshidrogenación de THF sobre 0.5% Pd/C a distintas temperaturas: A) 200°C, B) 250°C, C) 275°C, D) 300°C, E) 325°C, F) 350°C. Donde: ● Propileno, ● Buteno, ● Furano

En base a los resultados obtenidos, se determina que temperaturas intermedias dan un resultado óptimo, ya que, a pesar de tener conversiones más bajas, el efecto de la desactivación es mucho menor, además de mantenerse selectivos hacia la formación del furano.

A estos resultados relativamente favorables, se añade que el proceso inverso, es decir, la hidrogenación de furano a tetrahydrofurano se encuentra bastante estudiada. Por un lado, se considera que, de forma general, la hidrogenación del furano y sus derivados sustituidos a sus correspondientes tetrahydrofuranos no presenta un problema, obteniéndose rendimientos aceptables bajo condiciones de reacción moderadas (Wojcik, 1948). Uno de los puntos centrales del trabajo es el hecho de que

estas moléculas, en concreto el furano y sus derivados, pueden ser obtenidos a partir de la biomasa actuando como moléculas plataforma para la producción de compuestos y biocombustibles (Sun *et al.*, 2019), centrándose en la transformación de furano en tetrahidrofurano, es común que se recurra a catalizadores heterogéneos con metales del grupo VII (Ru, Os, Pd) favorecen la conversión del furano, destacando el paladio por una selectividad más elevada (Godawa *et al.*, 1990). Es más, se recogen experimentos (Godawa *et al.*, 1986) en los que se obtiene una hidrogenación selectiva del furano a tetrahidrofurano en condiciones de operación moderadas utilizando un catalizador de paladio sobre carbono. Esto indica que la reacción de ~~deshidrogenación~~ ^{hidrogenación} no es solo viable, sino que además podría llevarse a cabo utilizando el mismo catalizador que en la deshidrogenación.

4.1.3 Comparación de los distintos sistemas. Selección del óptimo

En vista de los resultados obtenidos, se selecciona la deshidrogenación del tetrahidrofurano sobre un catalizador de paladio carbono para realizar un estudio en más profundidad.

Descartando la deshidrogenación del metilciclohexano a tolueno, el resto de sistemas planteados en la familia de los compuestos aromáticos, siendo éstos el metoxiciclohexano y la ciclohexilmetilcetona, al reaccionar sobre el catalizador de Pt/Al₂O₃ a temperatura tienen una mayor afinidad hacia las reacciones de ruptura del anillo que a la deshidrogenación como tal. Por otro lado, el sistema del metilciclohexano ya se encuentra ampliamente estudiado e implementado, así que su función en este trabajo es como base y modelo para el resto de las reacciones.

Dentro del grupo de los compuestos furánicos, se comienza evaluando la deshidrogenación de 2-metiltetrahidrofurano a 2-metilfurano sobre el catalizador de paladio carbono, obteniendo unos resultados bastante buenos. Sin embargo, al extender este estudio a la molécula en su forma más sencilla y con mayor facilidad para su obtención a partir de la biomasa, el tetrahidrofurano, los resultados mejoran en gran medida. Esto se refleja tanto por la obtención de conversiones más elevadas manteniendo altas selectividades, como por mantenerse activo en un rango más amplio de temperaturas, con lo que se considera el compuesto más prometedor de los estudiados para tal fin. Por todo ello, en los siguientes apartados del trabajo se profundizará en el estudio de la reacción de deshidrogenación de THF.

4.2. SELECCIÓN DE CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO PARA LA DESHIDROGENACIÓN DE THF

Una vez definida la deshidrogenación del tetrahidrofurano como la reacción central del estudio, se plantea hacer un breve barrido de otros catalizadores, tanto comerciales como sintetizados, para observar las diferencias entre ellos.

Para hacer este barrido se definen unas condiciones de operación para todos ellos, realizando la reacción a 250°C, puesto que, en los ensayos previos la conversión se mantenía relativamente estable en niveles aceptables con una selectividad prácticamente total al furano.

4.2.1 Fase activa

Puesto que el platino se conoce como uno de los metales más utilizados en los catalizadores de deshidrogenación, se realizan dos pruebas: una de ellas con el Pt/Al₂O₃ utilizado en las reacciones con aromáticos, y otra con un catalizador de Pt/C con una carga de 0.5%.

En el primer caso, con el catalizador de Pt/Al₂O₃, la reacción apenas tiene lugar, obteniéndose en todo momento conversiones inferiores al 1%, siendo los productos principales el furano y los alquenos derivados de la ruptura del anillo, anteriormente recogidos. Contemplando la gráfica de selectividad, Figura 38, a pesar de que aparece el furano, hay una clara presencia de buteno; sin embargo, al ser resultados derivados de unas señales tan pequeñas que podrían ser incluso perturbaciones en la señal.

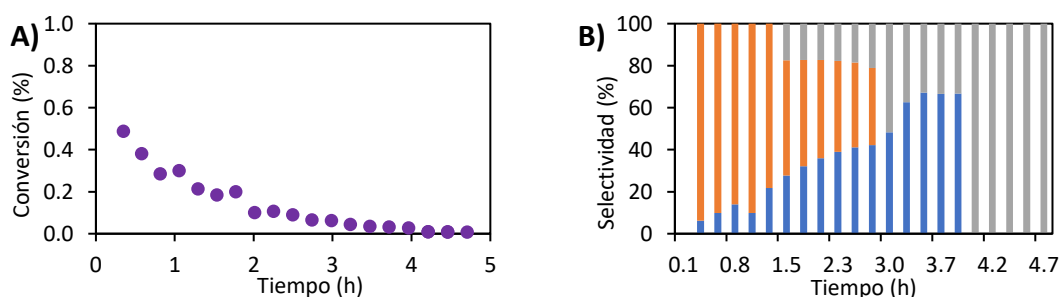


Fig. 38. Evolución de la conversión (A) y la selectividad (B) del THF a 250°C sobre 0.5% Pt/Al₂O₃. Donde: ● Propileno, ● Buteno, ● Furano.

En vista de los resultados anteriores, se decide evaluar el catalizador de 0.5% Pt/C, que, con respecto a los ensayos iniciales, tan solo cambiaría el metal utilizado como fase activa. A pesar de que los resultados, Figura 39, son bastante más favorables que los recogidos para el catalizador soportado en alúmina, no son comparables con lo que se obtiene utilizando el paladio sobre carbono.

La conversión evoluciona de forma decreciente con el tiempo hasta alcanzar un valor estable entorno a un 5%. A los productos anteriormente obtenidos se añade la

aparición de naftalenos, compuestos especialmente pesados, que pueden suponer el origen de una poliaromatización que desencadene en una desactivación por formación de coque y ensuciamiento del catalizador.

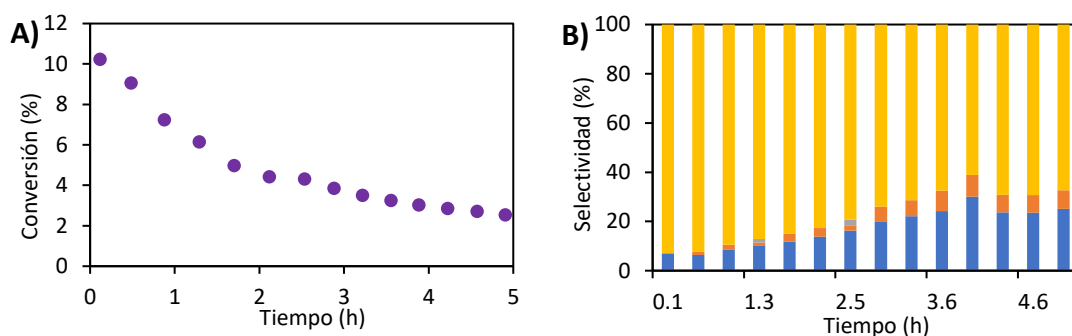


Fig. 39. Evolución de la conversión (A) y la selectividad (B) del THF a 250°C sobre 0.5% Pt/C. Donde: ● Naftalenos, ● Propileno, ● Buteno, ● Furano.

4.2.2 Soportes

Manteniendo en este caso la misma fase activa, pues los experimentos anteriores no han dado muy buenos resultados, se decide cambiar el soporte para determinar la influencia del mismo en la reacción. Se evaluarán: un catalizador comercial de 0.5% Pd/Al₂O₃ y dos catalizadores impregnados de Pd/TiO₂ y Pd/SiO₂, con una carga nominal de un 0.5%; los valores reales se miden con la técnica ICP-MS cuyos resultados están recogidos en el Apéndice B.2.

Comenzando con el catalizador comercial de Pd/Al₂O₃, a pesar de tener la misma fase activa y carga, la reacción en este caso no tiene lugar. Esta situación junto al ensayo realizado con el Pt/Al₂O₃, parece demostrar que la alúmina no es un soporte ideal para esta reacción.

Los catalizadores impregnados en el laboratorio dan un resultado bastante negativo, aunque algo mejor que en el caso del paladio sobre alúmina. En el caso de la reacción con Pd/TiO₂, Figura 40, se observa una rápida pérdida de la conversión, estabilizándose en valores inferiores al 1%, con preferencia a la ruptura de anillo con la formación de alquenos. De nuevo, en los últimos puntos, conversiones tan sumamente bajas no pueden tomarse como algo representativo.

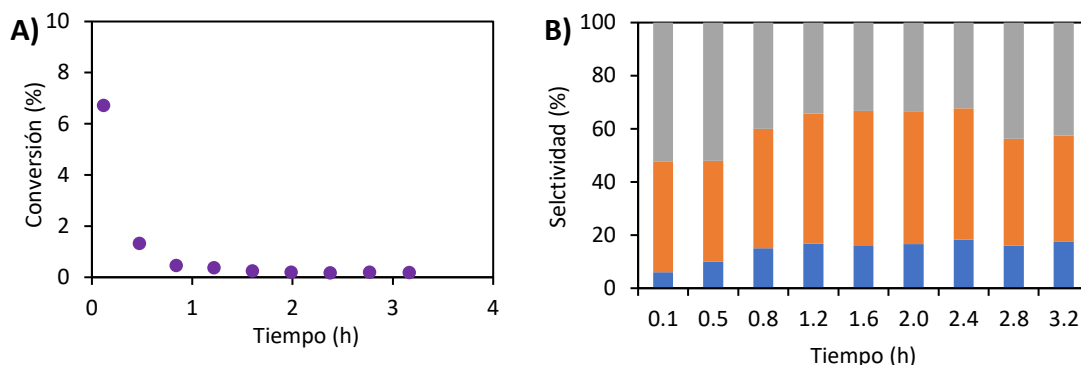


Fig. 40. Evolución de la conversión (A) y la selectividad (B) del THF a 250°C sobre Pd/TiO₂. Donde: ● Propileno, ● Buteno, ● Furano

Por último, al intentar llevar a cabo la reacción en el Pd/SiO₂, la reacción tampoco tiene lugar, salvo en el primer punto, que, viendo la tendencia, puede ser por un fallo en la estabilización o una desactivación sumamente rápida.

Estos resultados sugieren que el soporte carbonoso juega un papel importante en la reacción de deshidrogenación. Aunque se trata de un tema a estudiar más en detalle, este comportamiento diferencial de los materiales carbonosos podría estar relacionado con fenómenos de **spill-over de hidrógeno**, mediante el cual los átomos de hidrógeno quimisorbidos en el metal migran hacia el soporte. Este proceso favorece la deshidrogenación, ayudando a la ruptura de los enlaces C-H.

Este fenómeno tiene lugar de forma preferente en catalizadores con soportes con propiedades redox (tales como el óxido de cerio, y en mucho menor medida el óxido de titanio) o bien que sean conductores de la electricidad (como las láminas gráficas del carbón activo). Por el contrario, aquellos óxidos aislantes y sin propiedades redox (tales como la alúmina o la sílice) no son activos para este fenómeno, que implica el movimiento coordinado de un protón y un electrón desde la fase activa hasta el soporte (Li *et al.*, 2023).

4.2.3 Combinación óptima

El pequeño barrido de catalizadores parece demostrar y apoyar que el paladio sobre carbono es la mejor opción, tanto desde el punto de vista de la selectividad como de las conversiones alcanzadas. Sin embargo, estas reacciones dan lugar a una serie de conclusiones bastante interesantes.

Por un lado, queda claro que la alúmina es un soporte que, en este caso, impide la reacción y, en todo caso la deriva hacia la ruptura del anillo, lo que puede estar relacionado con la acidez de la misma. También en relación con el soporte, los resultados obtenidos hacen pensar que el propio soporte, el carbón activo, pueda tener

algún tipo de actividad catalítica, sin embargo, una prueba realizada en condiciones análogas demuestra que esto no es cierto.

Aunque los ensayos con los catalizadores impregnados no son exitosos, no se debe descartar del todo esta combinación, ya que la actividad catalítica no depende solamente de la fase activa, el soporte y la interacción entre ellas, sino que también está altamente influida por la dispersión de la fase activa. Esta dispersión podría mejorarse con técnicas de impregnación más complejas.

En base a los resultados comentados, se proseguirá el estudio de la reacción sobre el catalizador de paladio carbono inicial.

4.3. MODELIZACIÓN DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Pd/C EN LA DESHIDROGENACIÓN DE THF

La desactivación se puede definir como los distintos procesos físicos y químicos que modifican la actividad del catalizador. A pesar de que puede tener lugar por distintos procesos, tanto de forma independiente como combinados entre sí, se considera que los fenómenos más comunes son los siguientes (González-Velasco *et al.*, 1999):

- Envenenamiento: determinadas moléculas del medio, bien impurezas de la alimentación o incluso los propios reactivos y productos de la reacción, son quimisorbidos de forma irreversible en los centros activos del catalizador, impidiendo que la reacción principal sea catalizada.
- Envejecimiento: en esta categoría se agrupan los distintos cambios en la estructura del catalizador debido a las condiciones de operación, los cuales suelen ser directamente proporcionales a la temperatura de reacción empleada; algunos de los cuales pueden ser el estrechamiento o cierre de poros y/o la reducción de la superficie específica.

Cuando se trata de catalizadores heterogéneos con fase activa metálica, el aumento de temperatura causa el conocido como fenómeno de sinterización, mediante el cual las partículas metálicas aumentan de tamaño reduciendo la superficie específica con su consecuente disminución de la actividad del catalizador.

- Ensuciamiento por deposición de coque: donde los centros activos son bloqueados por la aparición de depósitos carbonosos. De manera general el coque es el resultado de reacciones de craqueo de reactivos y productos, en las cuales se rompen y condensan, pudiendo actuar como precursores de compuestos más pesados.

4.3.1 Curva de desactivación

Se realiza un estudio preliminar de la cinética de desactivación recurriendo a la sistemática propuesta por Levenspiel, 1986. Para ello, se considera que el reactor sigue el comportamiento fluidodinámico de un reactor de flujo de pistón (PFR) con una relación entre la carga de sólido y el flujo gaseoso constante.

Sin embargo, antes de aplicar estas ecuaciones es preciso comprobar que el reactor puede asemejarse al modelo de flujo de pistón, para ello se utilizan las ecuaciones (1 y 2) experimentales recogidas por Perego, 1999:

$$\frac{D}{d_p} > 10 \quad [1]$$

$$\frac{L}{d_p} > 50 \quad [2]$$

Donde se toma como diámetro de partícula el caso más desfavorable del rango, 355 μ m, para el cociente de diámetros, ecuación 1, tomando un valor de 20 y para la relación entre la altura del lecho y el diámetro de partícula, ecuación 2, obteniéndose un valor de 48, muy cercano al límite establecido. En base a estos valores es factible utilizar ecuaciones desarrolladas para el modelo PFR.

Para la cinética de desactivación se supone una reacción de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto a la actividad, ecuaciones 3 y 4. Se han considerado estos valores porque, por un lado, la mayor parte de reacciones de deshidrogenación de este tipo que se estudian en la literatura siguen cinéticas de primer orden, o bien cinéticas más complejas, pero en ningún caso órdenes tan sencillos como orden cero o segundo orden. Además, la cinética de desactivación también es de primer orden, puesto que es el caso más sencillo y es adecuado para casos en los que la desactivación no es causada por una única especie química, como es el caso del envenenamiento, el cual no ha sido detectado en esta reacción. Cabe destacar que también se ha probado una cinética de desactivación de segundo orden, recogido en el Apéndice B.3, sin embargo, se observó un peor ajuste de los datos experimentales.

$$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{k C_A a} \quad [3]$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d a \quad [4]$$

Combinando las ecuaciones anteriores e integrando se obtiene la siguiente ecuación 5:

$$\ln \left[\ln \frac{C_{A0}}{C_A} \right] = \ln k \tau - k_d t \quad [5]$$

Dicha ecuación permite obtener de forma gráfica la constante de desactivación, k_d , y la constante cinética, k , Tabla VII. Dicho modelo será aplicado a los datos experimentales de cada una de las temperaturas, Figura 41, tomando aquellos datos que coincidan con la pérdida de conversión.

Tabla VII. Constantes cinéticas a distintas temperaturas para la deshidrogenación de THF, desactivación de primer orden

T(°C)	k (h ⁻¹)	k _d (h ⁻¹)
250	120	0.020
275	930	0.052
300	770	0.39
325	1290	1.4
350	5290	3.8

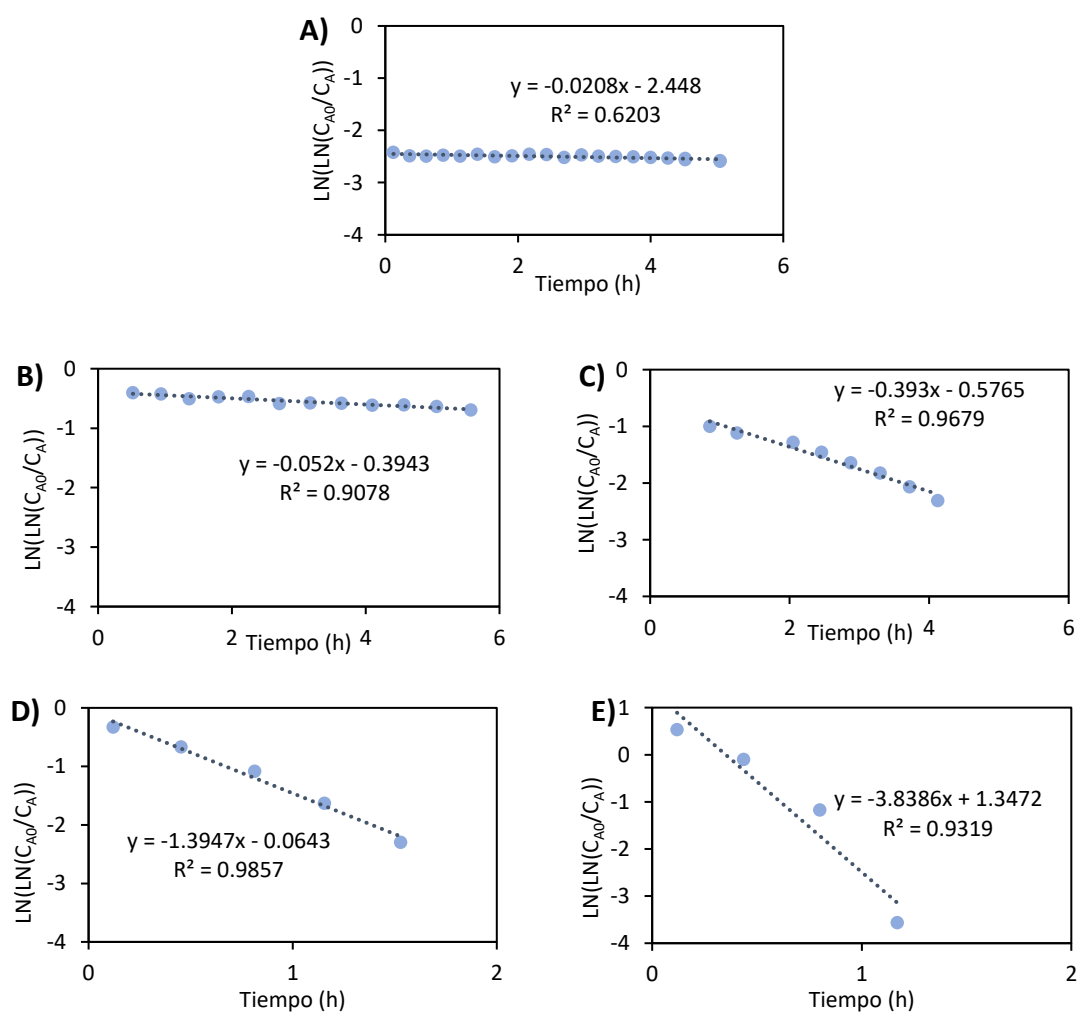


Fig. 41. Rectas de desactivación para deshidrogenación de THF a las distintas temperaturas: A) 250, B) 275°C, C) 300°C, D) 325°C, E) 350°C

Puesto que se dispone de resultados obtenidos a distintas temperaturas, es posible realizar un ajuste de tipo Arrhenius para las constantes cinéticas, ecuaciones 6 y 7. Para ello, se linealizarán la ecuación tomando logaritmos a ambos lados, obteniendo ecuaciones lineales, 8 y 9.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [6]$$

$$k_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad [7]$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [8]$$

$$\ln k_d = \ln k_{d0} - \frac{E_d}{R} \frac{1}{T} \quad [9]$$

La energía de activación y desactivación, así como los correspondientes factores pre-exponenciales se obtienen representando el logaritmo neperiano de las constantes frente al inverso de la temperatura, obteniendo la Figura 42 y Figura 43. Cuyos valores se encuentran recogidos en la Tabla VIII y Tabla IX. Los valores obtenidos para la reacción principal están entre los habituales de reacciones catalíticas heterogéneas: 80-100 kJ/mol (Takahashi & Miyazato, 2018), lo que podría sugerir la ausencia de efectos difusionales, que suelen traducirse en bajadas notables de la energía de activación aparente.

Tabla VIII. Parámetros ajuste Arrhenius para la cinética de reacción

E_a/R	10350	E_a (kJ/mol)	86
$\ln k_0$	24.9	k_0 (s ⁻¹)	$1.87 \cdot 10^7$

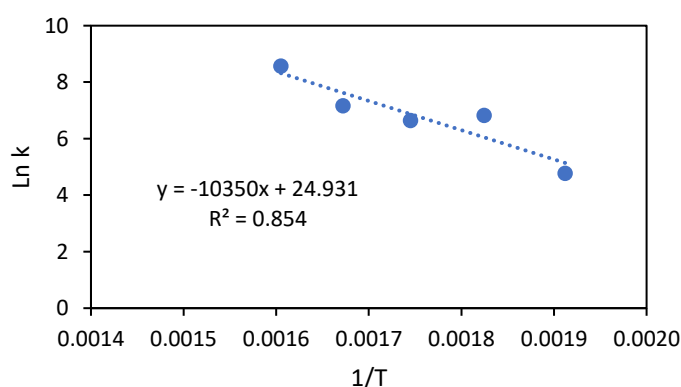


Fig. 42. Representación ecuación de Arrhenius para la constante cinética de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de primer orden

Tabla IX. Parámetros ajuste Arrhenius para una desactivación de primer orden

E_d/R	17891	E_d (kJ/mol)	149
$\ln k_{d0}$	30.1	k_{d0} (s ⁻¹)	$3.4 \cdot 10^9$

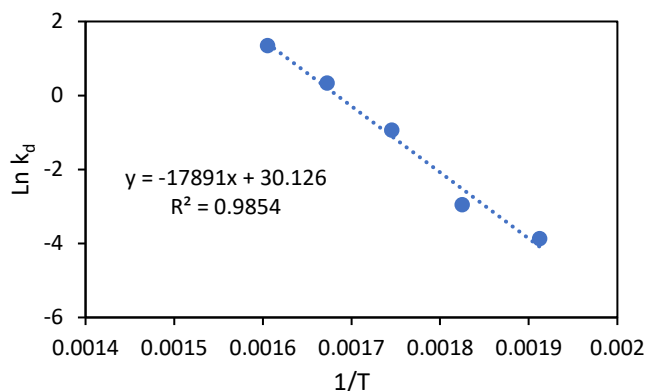


Fig. 43. Representación ecuación de Arrhenius para la constante de desactivación de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de primer orden

4.3.2 Caracterización

4.3.2.1. Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica es aplicada al catalizador de paladio sobre carbono fresco, así como el catalizador tras ser sometido a las condiciones de reacción. A partir de este ensayo es posible obtener las curvas denominadas isotermas de adsorción-desorción, en las cuales se representa el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de catalizador, medido en $\text{cm}^3_{\text{STP/g}}$, así como la curva de desorción.

El primer ensayo realizado es al catalizador fresco de Pd/C, obteniéndose una isoterma, Figura 44, tipo I característica de los sólidos microporosos como es el caso del soporte de carbón activo.

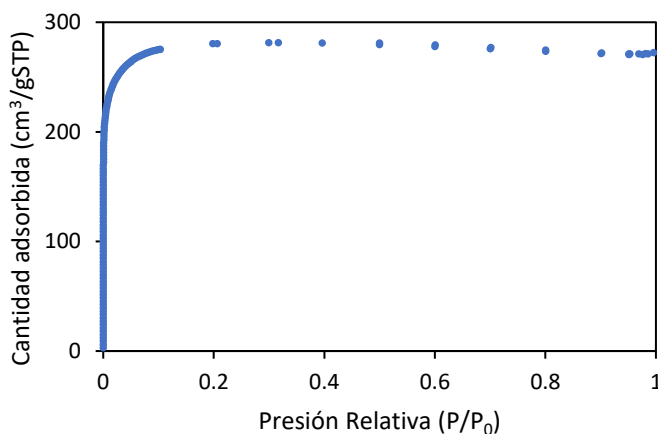


Fig. 44. Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno para el catalizador 0.5% Pd/C fresco

El mismo ensayo es realizado en los catalizadores usados tras la reacción, observándose una curva microporosa pero con una clara pérdida de estructura, Figura 45, lo cual se comprueba también con los valores obtenidos de la superficie BET, reflejado en la Tabla X. De forma general, se observa una pérdida de la superficie

conforme aumenta la temperatura, a excepción del valor obtenido para 200°C, que sale superior a la superficie del catalizador fresco. Esta situación puede ser debida a varias razones tales como la dilatación térmica del catalizador, pero se considera que, siendo la diferencia relativamente pequeña, puede encontrarse dentro de las fluctuaciones esperables del equipo.

Tabla X. Área superficial del catalizador Pd/C fresco y tras deshidrogenación de THF a distintas temperaturas.

	Fresco	Usado		
T(°C)	25	200	275	350
S _{BET} (m ² /g)	845	878	789	700

En el caso de las isothermas para catalizadores usados, se puede apreciar a su vez una ligera diferencia entre la curva de adsorción y desorción, la previamente mencionada histéresis, debido a la pérdida de morfología asociada a los cambios de temperatura.

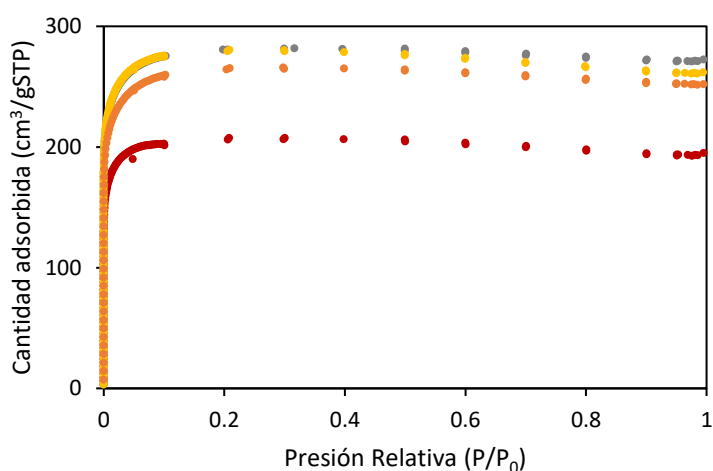


Fig. 45. Isothermas de adsorción del catalizador Pd/C fresco y tras la deshidrogenación de THF a distintas temperaturas. Donde: ● Fresco, ● 200°C, ● 275°C, ● 350°C

La pérdida de superficie específica se considera que es debida a un ensuciamiento por deposición de coque, directamente relacionado con la pérdida de actividad del catalizador, que, a su vez es más notable cuanto más elevada es la temperatura de operación.

El término “coque” agruparía los distintos materiales carbonosos que quedan adsorbidos en el catalizador tras la reacción que generalmente son productos del craqueo de los reactivos (González-Velasco *et al.*, 1999). En este caso, sería el resultado del craqueo de la molécula de tetrahidrofurano, donde se produce una ruptura del anillo generando alquenos de cadena corta y radicales libres que se reorganizan

actuando como precursores de los depósitos carbonosos. El coque puede a su vez provenir de la propia molécula producto, del furano (Zhang *et al.*, 2016)

El mecanismo de formación del coque es un proceso complejo ya que depende de un gran número de factores, sin embargo, se ha podido encontrar en la bibliografía un estudio de la desactivación de un catalizador de molibdato durante la hidrodesoxigenación del tetrahidrofurano (Furimsky, 1983), con el cual podría establecerse una analogía con la reacción estudiada. En este caso se observa una ruptura del anillo quedando unido al catalizador por el oxígeno seguido de una cadena radicalaria, que se romperá liberando una molécula de propileno. Esta se unirá con otros radicales libres que se encuentran en el medio para dar lugar a alquenos de mayor longitud, los cuales se reorganizarán para dar complejos aromáticos que pueden acabar generando depósitos poliaromáticos característicos del coque.

Cabe destacar que el coque también puede haberse producido a partir de los productos de reacción. Por un lado, la condensación de dos moléculas de furano puede producir benzofurano, el cual, tras unas fases de condensación y oligomerización puede desencadenar en la formación de coque (Gancedo *et al.*, 2022), si bien estas reacciones precisan de centros ácidos fuertes como el caso de las zeolitas, siendo en los carbones más común tener centros ácidos débiles. También puede combinarse con los alquenos producidos dando lugar a compuestos aromáticos que, tras una serie de isomerizaciones y alquilaciones, derivan a su vez en coque (Du *et al.*, 2016).

4.3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica permitirá observar los cambios en la superficie del catalizador, en este caso, la observación se centrará en la evolución de los centros activos con la temperatura, con la intención de demostrar si la desactivación es en parte motivada por la sinterización.

Las imágenes tomadas a distintas temperaturas permiten identificar de forma visual la formación de cristales más grandes con la evolución de la temperatura, Figura 46. Si bien cabe destacar que dicha sinterización no es completamente homogénea, ya que hay zonas dentro de la muestra que presenta esa aglomeración.

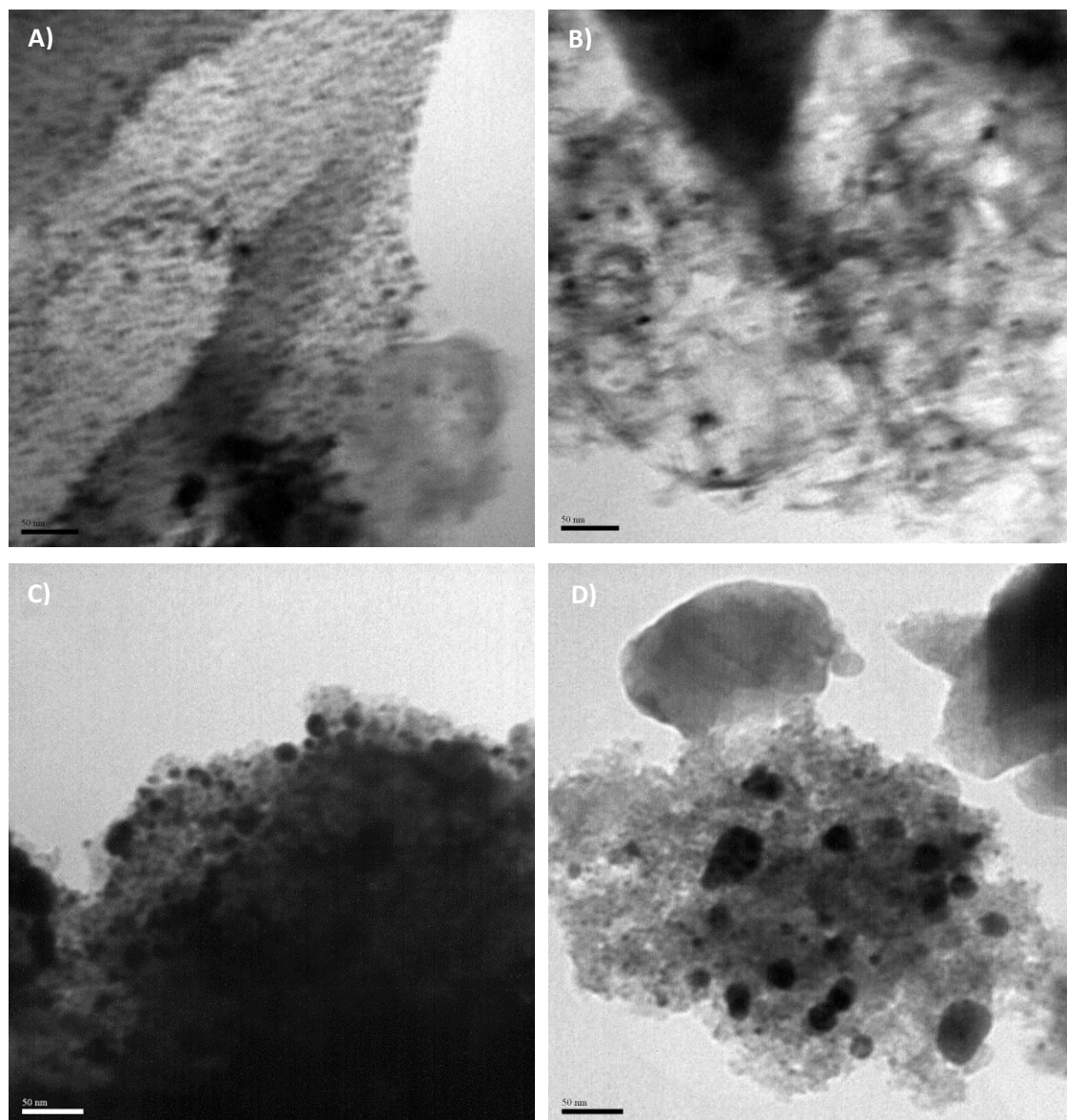


Fig. 46. Imágenes TEM de catalizador Pd/C 0.5% a 300000 aumentos: fresco (A y B) y tras reacción a 350°C (C y D)

Utilizando la herramienta informática *Confocal Uniovi Fiji*, es posible obtener una medida del diámetro de las partículas metálicas recogidas en las imágenes TEM. Analizando las distintas imágenes recogidas, es posible elaborar un histograma que represente la distribución de tamaños a cada una de las temperaturas, Figura 47. En los cuales se observan que, a mayores temperaturas, se produce un desplazamiento hacia la derecha, es decir, hacia la formación de cristalitas mayores, característica de la sinterización (Benavidez *et al.*, 2012).

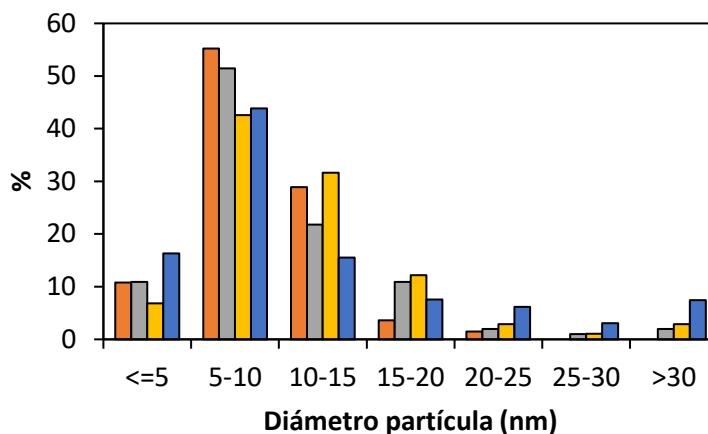


Fig. 47. Evolución del histograma de tamaños con la temperatura de reacción. Donde:
 ● Fresco, ● 200°C, ● 275°C, ● 350°C

Para completar el estudio, se realiza un análisis semicuantitativo del diámetro de las cristalitas que, posteriormente puede relacionarse con la dispersión de la fase activa por medio de la ecuación experimental, ecuación 10, elaborada por Bergeret *et al.*, 2008.

$$D(\%) = 6 \frac{v_m/a_m}{d_{va}} \cdot 100 \quad [10]$$

Donde d_{va} se corresponde con el diámetro medio de partícula; siendo v_m y a_m valores dependientes del metal utilizado como fase activa, paladio, obtenidos del mismo artículo. Con estos cálculos se observa que la sinterización está teniendo lugar ya que el valor calculado para el diámetro medio aumenta con la temperatura, mientras que la dispersión disminuye, Tabla XI y Figura 48.

Tabla XI. Evolución del diámetro de cristalita y dispersión de la fase activa con la temperatura de deshidrogenación de THF sobre Pd/C.

	Fresco	Usado		
T(°C)	25	200	275	350
Ø (nm)	9.00	10.61	12.03	13.45
D (%)	12.4	10.5	9.2	8.3

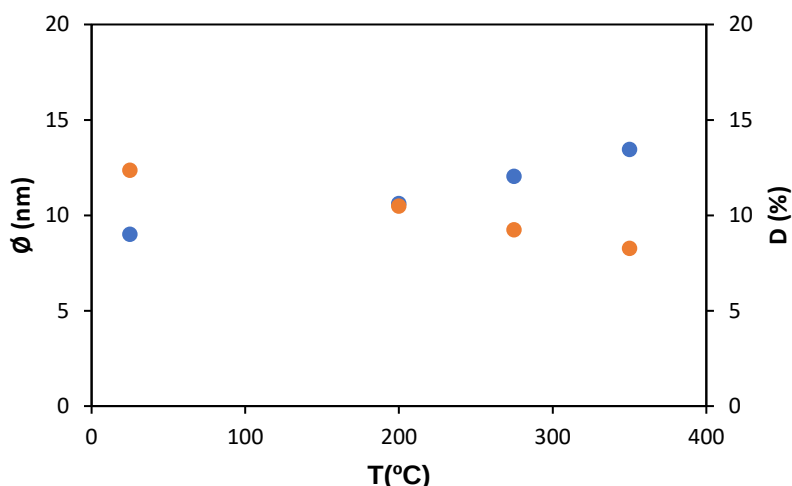


Fig. 48. Representación gráfica de la evolución del tamaño de cristalita y dispersión con la temperatura en la deshidrogenación de THF sobre Pd/C

Los cambios tanto en el diámetro como en la dispersión se consideran pruebas de que la sinterización ha tenido lugar, concordando con la información recogida en la bibliografía. El estudio realizado por Benavidez *et al.*, 2014; recoge un caso similar en el cual se estudia la sinterización partículas metálicas en catalizadores metálicos soportados, siendo uno de ellos paladio sobre carbón con una carga de un 15%. Se observa que ocurre un crecimiento anómalo de algunas partículas metálicas en las primeras etapas de la sinterización, tal y como se recoge en las imágenes TEM obtenidas tras la deshidrogenación del THF (Figura 48), siendo estas partículas las responsables del desplazamiento de los tamaños de partícula hacia la derecha, Figura 49, generando un ensanchamiento de la distribución.

Para un catalizador igual al utilizado en este estudio de deshidrogenación, se recoge también su actividad para la purificación de ácido tereftálico en temperaturas de 270-290°C (Pellegrini *et al.*, 2011). En este artículo, además de recoger unas micrografías muy similares a las obtenidas, se concluye que el fenómeno de sinterización con el paladio sobre carbón es algo inevitable ya que se combina: una elevada movilidad del paladio causada por una interacción débil entre el soporte y la fase metálica; con unas concentraciones variables del paladio en la superficie, siguiendo una configuración *egg-shell*, donde se depositan principalmente en la capa externa.

Otros estudios también recogen el crecimiento de las partículas de paladio, y, aunque con otros soportes, los resultados son similares. En el caso de McCarty *et al.*, 2005; se estudia la sinterización que tiene lugar en un catalizador de Pd/SiO₂-Al₂O₃, obteniendo unas imágenes TEM muy similares a las obtenidas en este análisis.

En conclusión, tanto por la forma de los histogramas como por las micrografías obtenidas se puede justificar la presencia de una desactivación, ya que concuerdan con múltiples casos recogidos en la bibliografía, donde se obtiene a su vez que el paladio depositado sobre carbón es propenso a la migración de partículas y a una desactivación por sinterización, favorecida a su vez por las elevadas temperaturas.

4.3.2.3. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Para la detección de depósitos carbonosos se sigue la masa de CO_2 producida a la salida del equipo, registrada por el GC-MS. Al tratarse de un catalizador soportado sobre carbón activo, el ensayo realizado con el catalizador fresco, Figura 49, cuenta únicamente con un pico de CO_2 correspondiente a la combustión de dicho soporte. La curva presenta un corte de la señal debido a la saturación de la misma.

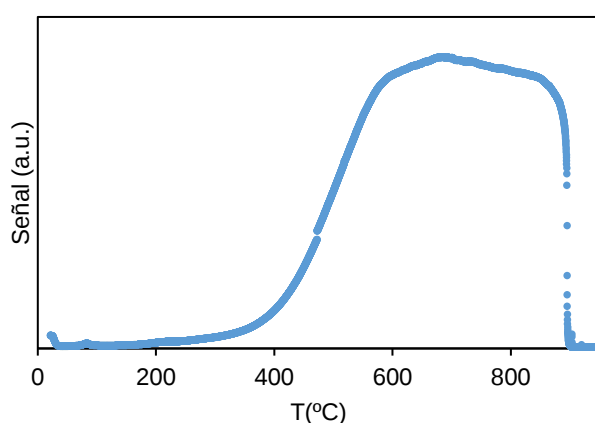


Fig. 49. TPO. Señal CO_2 frente a la temperatura para el catalizador de Pd/C fresco

En otro tipo de catalizadores es más sencillo detectar la presencia de depósitos carbonosos puesto que existe una gran diferencia con respecto al soporte, sin embargo, en este caso, al tratarse de un catalizador soportado en carbón, tanto los depósitos como el soporte van a sufrir una combustión en presencia de O_2 , liberando CO_2 . En los ensayos de TPO para depósitos carbonosos se puede llegar a observar múltiples picos de CO_2 entre los 200-900 $^{\circ}\text{C}$. Se considera que esta multiplicidad es debida a diferencias en la constitución química y la estructura del depósito (Eser *et al.*, 2006), lo cual lleva a suponer que debe existir una diferencia entre el pico de CO_2 correspondiente al soporte y el correspondiente a los depósitos carbonosos.

En la bibliografía se ha encontrado que, de forma general, los depósitos carbonosos superficiales suelen quemarse con relativa facilidad a temperaturas menores de 430 $^{\circ}\text{C}$ (Figuereido, 1986), aunque siempre depende del caso en cuestión, ya que los picos de CO_2 pueden llegar a aparecer a temperaturas más elevadas como 580 $^{\circ}\text{C}$ (Gancedo *et al.*, 2022) e incluso 800 $^{\circ}\text{C}$ (Isarangura *et al.*, 2003).

Teniendo en cuenta lo anterior, se modificará el programa, introduciendo una rampa intermedia más baja de 3°C/min entre 150-600°C, para poder detectar cualquier pico que pueda ser debido a los depósitos carbonosos, pues se supone que aparecerán antes de la combustión completa del soporte; manteniendo en el resto del programa la rampa inicial de 5°C/min.

Este programa con rampas combinadas se aplicará tanto al catalizador fresco como a alguna de las muestras de catalizador usado, con la intención de identificar señales referidas a la formación de coque, y que las curvas sean comparables entre sí.

La figura 50.A representa la señal de CO₂ obtenida tras los ensayos TPO realizados para las distintas muestras, cabe destacar que la escala de análisis ha sido limitada entre 50-300°C para evitar las perturbaciones iniciales, así como las perturbaciones que causa la combustión del soporte en sí, que en este caso no aporta información relevante y cuya forma ya se ha representado anteriormente. A continuación, en la figura 50.B, aparecen los mismos datos de señal tratados con el programa informático para el tratamiento de la señal *Origin 8.0*, obteniendo la señal deconvolucionada.

Del análisis de la muestra de Pd/C fresco se pueden observar 4 picos, que se podrían corresponder con distintos grupos funcionales presentes en el soporte, se considera que estos grupos son bastante delicados, especialmente el que aparece a menor temperatura (78°C), haciendo que, en el transcurso de la reacción y por acción de la temperatura se modifiquen y descompongan.

Conforme aumenta la temperatura de reacción, se observa que los picos de mayor temperatura, en torno a 200°C, incrementan su tamaño, llegando a alcanzar un perfil típico de la formación de coque para 325°C de temperatura de operación. Se destaca el cambio de la señal para una temperatura de operación de 300°C, ya que al comparar su espectro con la inmediatamente superior e inferior, se observa la desaparición de la señal de depósitos entre 140-150°C, cuya intensidad es bastante elevada en el caso de los 300°C. Se considera que esta señal es el resultado de la desorción fuerte de algún intermedio de reacción, que, a menores temperaturas no puede formarse mientras que, a 325°C, acaba de reaccionar para aumentar la señal de los depósitos de mayor temperatura.

Sin embargo, lo que más destaca es el contraste del perfil obtenido para una temperatura de operación de 350°C con el resto de los casos, ya que en este la señal principal se obtiene para el grupo de menor temperatura. Esto parece indicar que, para temperaturas tan elevadas, no se forma coque, ya que predomina la sinterización de las

partículas de paladio, o bien que, en esas condiciones de reacción, no se forman las moléculas precursoras de los depósitos carbonosos. Esta aglomeración de las partículas metálicas supone una reducción de la superficie específica y la superficie metálica accesible, lo que implica una reducción en el número de centros activos (González-Velasco *et al.*, 1999), esto tiene un efecto negativo para la deshidrogenación, reacción principal y deseada, pero también afecta a la formación de los precursores de coque.

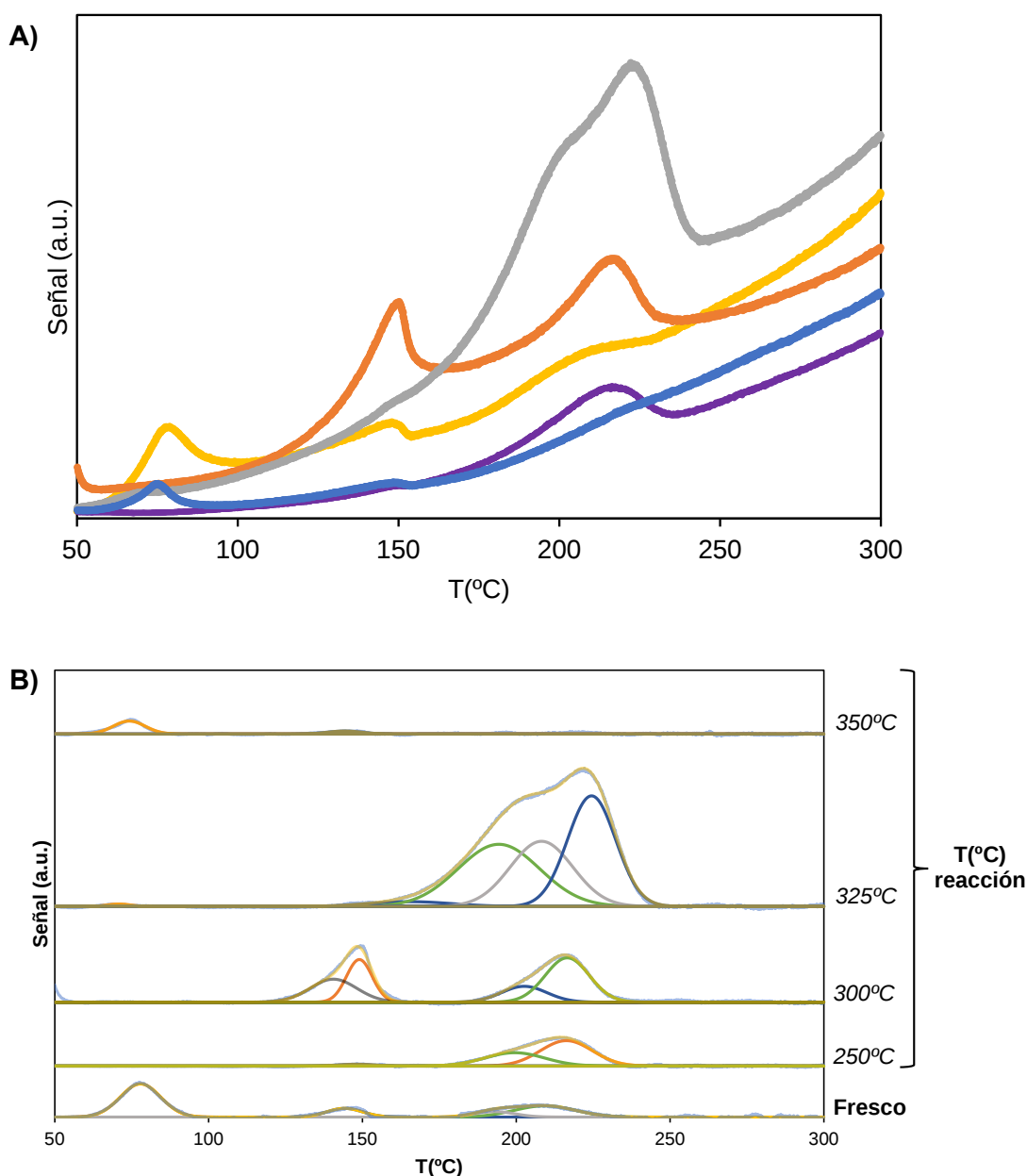


Fig. 50. TPO. Señal de CO_2 frente a la temperatura para Pd/C fresco y tras la deshidrogenación de THF a distintas temperaturas. A) Datos brutos, donde: ● Fresco, ● 250°C, ● 300°C, ● 325°C, ● 350°C. B) Datos deconvolucionados con el programa *Origin 8.0*

4.4. POSIBILIDADES DE MEJORA

A pesar de que la deshidrogenación del tetrahidrofurano, THF, a furano, FUR, parece dar una buena respuesta sobre el catalizador de paladio soportado en el carbón activo, existen algunos aspectos que plantean como posibilidades de mejora.

Tal y como se ha mencionado, la aplicación de portadores de hidrógeno para el almacenamiento es un proceso que requiere la presencia de un catalizador, que, en la gran mayoría de los LOHCs, son catalizadores monometálicos basados en *metales nobles*, como el platino o el paladio estudiados; puesto que presentan elevadas actividades y selectividades, acompañadas con una estabilidad mantenida en el tiempo (Makaryan & Sedov, 2021).

El uso de catalizadores con metales nobles es un problema que abarca toda la industria química, ya que se estima que un 90% de los procesos industriales son de tipo catalítico, usando en la gran mayoría metales preciosos. Estos materiales se caracterizan por un alto valor económico y un suministro limitado (Ludwig & Schindler, 2017), que, además, es altamente fluctuante debido a su localización estratégica, como podría ser el caso del platino cuyas formaciones geológicas se encuentran mayormente localizadas en Sudáfrica y Rusia (Sealy, 2018).

Por tanto, se estima necesario encontrar catalizadores que sean activos y selectivos, así como estables, con una fase activa alternativa. Generalmente, se plantean dos opciones: seguir utilizando catalizadores monometálicos pero sustituyendo el metal noble por otro; o, utilizar catalizadores bimetálicos. En el primer caso se suele recurrir a metales de transición de la primera fila como podrían ser el titanio, el cromo, el níquel o el cobre, entre otros. Entre ellos, los catalizadores de níquel tienen un elevado potencial, desarrollándose catalizadores como el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ probados en la deshidrogenación de metilciclohexano alcanzando conversiones superiores al 90% y con una selectividad a tolueno del 100% (Chen *et al.*, 2017)

La segunda opción es utilizar esos catalizadores bimetálicos, permitiendo una sustitución parcial del metal noble. Esta opción ha sido probada en algunos de los LOHCs comerciales como para la deshidrogenación de perhidro-N-propilcarbazol con un catalizador de $\text{Pd-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanzándose mayores actividades que con $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con una elevada estabilidad en el proceso (Chen *et al.*, 2020). Por tanto, sería interesante, realizar pruebas de la deshidrogenación de THF utilizando este tipo de catalizadores bimetálicos.

Por otro lado, este breve estudio ha podido demostrar que, para desarrollar un buen proceso catalítico, no es sólo importante escoger la fase activa y el soporte adecuados, sino que es esencial la interacción entre ellas, así como la dispersión del metal en la superficie. A pesar de que alguno de los catalizadores probados ha sido sintetizado en el laboratorio, la gran mayoría de ellos eran catalizadores comerciales lo cual limita mucho el estudio. Es preciso desarrollar y probar nuevas técnicas de síntesis e impregnación, que permitan obtener una elevada área superficial con alta dispersión de la fase activa.

Entre las múltiples técnicas innovadoras que se han encontrado en la bibliografía, destaca el desarrollo de los catalizadores de dispersión atómica, *single-atom*, que se caracterizan por tener una dispersión del metal a nivel atómico, siendo especialmente interesantes por un uso total del metal y planteando mejores resultados que los catalizadores clásicos (Li *et al.*, 2020). Este tipo de catalizadores ha sido aplicado, por ejemplo, en la deshidrogenación del etilbenceno a estireno, donde utilizando un catalizador de paladio sobre una estructura híbrida de nanodiamante y grafeno, comprobando que la actividad es superior a los catalizadores soportados nanopartículas de paladio debido a una activación efectiva del enlace C-H en el grupo etilo, y una mayor facilidad para la desorción del estireno (Wang *et al.*, 2021).

Análogamente, se podría utilizar un catalizador en el que la fase activa se encontrase dispersada a nivel atómico para la reacción de deshidrogenación del THF. Para ello, sería preciso profundizar en el estudio de las distintas combinaciones de fase activa y soporte, así como las distintas técnicas de síntesis.

Paralelamente, se debe añadir a las vías anteriores el hecho de que el catalizador no sea estudiado solo para la etapa de deshidrogenación, sino que también sería interesante comprobar cómo se comporta en la fase de hidrogenación, ya que lo ideal sería poder utilizar el mismo catalizador en ambas etapas. Además, se completaría con un estudio de la estabilidad del catalizador y la vida útil sometiénolo a varios ciclos de hidrogenación-deshidrogenación, con la intención de emular unas condiciones similares a las que se daría en el caso de la aplicación de LOHCs en el almacenamiento de hidrógeno.

5. CONCLUSIONES

Este trabajo se divide en dos grandes partes, por un lado, estarían los ensayos iniciales de reacción con las distintas moléculas, y, por otro, un estudio en mayor profundidad de la deshidrogenación de tetrahidrofurano catalizada por Pd/C. Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

- Se comenzó el estudio evaluando dos familias de moléculas hidrogenadas, cuya forma deshidrogenada puede obtenerse a partir de la biomasa lignocelulósica: precursores de compuestos aromáticos y precursores de compuestos furánicos. Las condiciones de operación se mantuvieron en todas las pruebas con el fin de obtener unos resultados comparables entre sí. Dentro de los precursores de aromáticos, cuya deshidrogenación es evaluada sobre un catalizador de Pt/Al₂O₃, destaca el par de MCH/TOL puesto que se alcanzan unas conversiones elevadas manteniendo en todo momento una selectividad total hacia la deshidrogenación. Sin embargo, al evaluar anillos aromáticos que cuentan con la presencia de un átomo de oxígeno en forma de cetona (MCK) o de éter (MCE) sobre dicho catalizador, los resultados demuestran que reacciones secundarias de craqueo se imponen frente a la deshidrogenación, con conversiones bastante más bajas.

Se evalúan a su vez precursores de compuestos furánicos (THF y 2-MTHF), esta vez sobre un catalizador de Pd/C. A diferencia del caso anterior, ambas moléculas presentan selectividades muy elevadas, comparables con el MCH, apareciendo productos de craqueo en pequeñas cantidades, que aumentan con la desactivación del catalizador. A pesar de que ambas moléculas dan buen resultado, la deshidrogenación del tetrahidrofurano se impone sobre su equivalente sustituido, manteniéndose activo en un rango más amplio de temperaturas, con conversiones y selectividades superiores.

Entre ambas reacciones favorables, se selecciona la deshidrogenación del THF frente a la deshidrogenación MCH, puesto que se encuentra menos estudiada en la bibliografía, mientras que el equilibrio de MCH/TOL está más desarrollado e instaurado a nivel industrial.

- Tal y como se extrae de los resultados de la primera parte, la deshidrogenación del THF sobre Pd/C presenta unos resultados atractivos que la hacen sujeto de un estudio en mayor profundidad. Se comienza realizando un barrido de distintas combinaciones de soporte y fase activa para determinar la importancia de los mismos; utilizando para ello catalizadores comerciales (Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, PtC) como impregnados en el laboratorio (Pd/SiO₂, Pd/TiO₂). Los resultados reflejan una gran importancia tanto de la fase activa como del soporte para la deshidrogenación de THF. Se concluye que, a pesar de que el paladio es el metal activo más

recomendado para el caso de moléculas con heteroátomos, el soporte escogido influye en gran medida: para una misma carga de un mismo metal, el cambio de soporte hace que la selectividad y la conversión caiga por completo.

- Al disponer de resultados de la deshidrogenación del THF sobre Pd/C a distintas temperaturas, es posible elaborar un modelo de desactivación. En base a la bibliografía consultada y la información disponible, se reduce la búsqueda a dos opciones: cinética de primer orden con desactivación también de primer orden, o, cinética de primer orden con segundo orden para la desactivación. Para evaluar el ajuste de los datos a dichos modelos, se plantean ecuaciones linealizadas, representando los puntos en los que aparece esa caída en la conversión y viendo si se ajustan a una recta. Paralelamente, se obtienen ajustes a la ecuación de Arrhenius para las constantes cinéticas de reacción y desactivación.

Se determina que, el mejor ajuste sería el más sencillo: primer orden en la desactivación.

- La desactivación no es solo estudiada desde un punto de vista teórico, sino también de forma experimental utilizando diversas herramientas de caracterización para determinar de qué manera está teniendo lugar. Por medio de las imágenes TEM, es posible detectar un claro crecimiento de los cristales metálicos con la temperatura, planteando la influencia de la sinterización en la pérdida de actividad. Sin embargo, está combinado con la formación de coque en la superficie del catalizador detectado con las pruebas TPO, si bien a la máxima temperatura predomina la sinterización.

Las isothermas de fisisorción de nitrógeno y los valores de S_{BET} obtenidos refleja una clara pérdida del área superficial debido a una combinación de ambos fenómenos de desactivación: depósitos carbonosos y sinterización.

De forma general, se puede concluir que los pares de moléculas como el furano y tetrahidrofurano, junto a sus derivados, son opciones atractivas para el almacenamiento químico de hidrógeno actuando como LOHCs. Sin embargo, para la instauración de FUR/THF como LOHC es preciso profundizar en el aspecto catalítico de la reacción con una evaluación de fases activas y soportes; así como distintas cargas de metal. También estudiar alternativas a los metales nobles, con el objetivo de obtener un catalizador sostenible, activo y selectivo, tanto en la hidrogenación como en la deshidrogenación, idealmente.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDIN, Zainul et al., 2021: *Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers*. iScience, **24**(9), 102966. ISSN 2589-0042. Disponible en: doi:10.1016/j.isci.2021.102966

ALHERECH, Manar et al., 2021: *From Lignin to Valuable Aromatic Chemicals: Lignin Depolymerization and Monomer Separation via Centrifugal Partition Chromatography*. ACS Central Science, **7**(11), 1831–1837. ISSN 2374-7951. Disponible en: doi:10.1021/acscentsci.1c00729

AN, Zhe et al., 2019: *Well-distributed cobalt-based catalysts derived from layered double hydroxides for efficient selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-methylfuran*. Catalysis Today, **319**, 128–138. ISSN 0920-5861. Disponible en: doi:10.1016/j.cattod.2018.03.052

BENAVIDEZ, Angelica D. et al., 2012: *Environmental Transmission Electron Microscopy Study of the Origins of Anomalous Particle Size Distributions in Supported Metal Catalysts*. ACS Catalysis, **2**(11), 2349–2356. ISSN 2155-5435. Disponible en: doi:10.1021/cs3005117

CHEN, Xuedi et al., 2020: *Wet-impregnated bimetallic Pd-Ni catalysts with enhanced activity for dehydrogenation of perhydro-N-propylcarbazole*. International Journal of Hydrogen Energy, **45**(56), 32168–32178 ISSN 0360-3199. Disponible en: doi:10.1016/j.ijhydene.2020.08.162

CHEN, Yen-Ru, Toshinori TSURU y Dun-Yen KANG, 2017: *Simulation and design of catalytic membrane reactor for hydrogen production via methylcyclohexane dehydrogenation*. International Journal of Hydrogen Energy, **42**(42), 26296–26307. ISSN 0360-3199. Disponible en: doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.174

CHI, Jun y Hongmei YU, 2018: *Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production*. Chinese Journal of Catalysis. 2018, **39**(3), 390–394. ISSN 1872-2067. Disponible en: doi:10.1016/s1872-2067(17)62949-8

COLLARD, François-Xavier y Joël BLIN, 2014: *A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **38**, 594–608 ISSN 1364-0321. Disponible en: doi:10.1016/j.rser.2014.06.013

COLLIN, G., HÖKE, H., & GREIM, H., 2003: *Naphthalene and Hydronaphthalenes*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH.

- D'AMBRA, Florian et al., 2023: *Evaluation of acetophenone as a novel alcohol-cycloalkane bifunctional liquid organic hydrogen carrier (LOHC)*. International Journal of Hydrogen Energy. ISSN 0360-3199. Disponible en: doi:10.1016/j.ijhydene.2023.05.024
- DANG, Dan et al., 2016: *Synthesis of anisole by vapor phase methylation of phenol with methanol over catalysts supported on activated alumina*. Chinese Journal of Catalysis, **37**(5), 720–726. ISSN 1872-2067. Disponible en: doi:10.1016/s1872-2067(15)61074-9
- DÍAZ, Eva, Pablo RAPADO-GALLEGO y Salvador ORDÓÑEZ, 2023. *Effect of light alkanes and aromatics on decalin dehydrogenation over noble metal catalysts: A new strategy for the development of naphthalene-based LOHCs*. Fuel, **353**. ISSN 0016-2361. Disponible en: doi:10.1016/j.fuel.2023.129168.
- DÍAZ, Eva, Pablo RAPADO-GALLEGO y Salvador ORDÓÑEZ, 2023. *Systematic evaluation of physicochemical properties for the selection of alternative liquid organic hydrogen carriers*. Journal of Energy Storage, **59**, 106511. ISSN 2352-152X. Disponible en: doi:10.1016/j.est.2022.106511
- DOU, Yi et al., 2017: *Opportunities and Future Challenges in Hydrogen Economy for Sustainable Development*. En: Hydrogen Economy. Elsevier, pp. 277–305 ISBN 9780128111321. Disponible en: doi:10.1016/b978-0-12-811132-1.00010-9
- DU, Shoucheng et al., 2016: *Coke formation of model compounds relevant to pyrolysis bio-oil over ZSM-5*. Applied Catalysis A: General, **513**, 67–81. ISSN 0926-860X. Disponible en: doi:10.1016/j.apcata.2015.12.022
- FRAGIACOMO, P. et al., 2022: *Strategic Overview on Fuel Cell-Based Systems for Mobility and Electrolytic Cells for Hydrogen Production*. Procedia Computer Science, **200**, 1254–1263. ISSN 1877-0509. Disponible en: doi:10.1016/j.procs.2022.01.326
- FURIMSKY, Edward, 1983: *Deactivation of molybdate catalyst during hydrodeoxygenation of tetrahydrofuran*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1983, **22**(1), 34–38. ISSN 1541-4841. Disponible en: doi:10.1021/i300009a009
- GANCEDO, Juan, Laura FABA y Salvador ORDÓÑEZ; 2022: *Role of Reactant Alkylation Grade in the Selectivity and Stability of Furan–Alkene Diels–Alder Reactions*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, **10**(9), 3057–3065. ISSN 2168-0485. Disponible en: doi:10.1021/acssuschemeng.1c08544

GODAWA, C. et al, 1986: *Mise en oeuvre d'un catalyseur actif pour l'hydrogenation selective du furanne en tetrahydrofuranne*. Journal of Molecular Catalysis, **34**(2), 199–212. ISSN 0304-5102. Disponible en: doi:10.1016/0304-5102(86)87066-3

GODAWA, C., L. RIGAL y A. GASET, 1990: *Palladium catalyzed hydrogenation of furan: optimization of production conditions for tetrahydrofuran*. Resources, Conservation and Recycling, **3**(4), 201–216. ISSN 0921-3449. Disponible en: doi:10.1016/0921-3449(90)90018-y

HE, Jian et al., 2021: *Upgrading of biomass-derived furanic compounds into high-quality fuels involving aldol condensation strategy*. Fuel, **306**, 121765. ISSN 0016-2361. Disponible en: doi:10.1016/j.fuel.2021.121765

HOYDONCKX, H. E, et al.: *Furfural and Derivatives*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a12_119.pub2.

HULLFISH, Cole W. et al., 2023: *Toward Intrinsic Catalytic Rates and Selectivities of Zeolites in the Presence of Limiting Diffusion and Deactivation*. ACS Catalysis. 13140–13150. ISSN 2155-5435. Disponible en: doi:10.1021/acscatal.3c03559

Hydrogen. (s.f.). IRENA – International Renewable Energy Agency. <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>

ISARANGURA NA AYUTHAYA, Sirikan et al., 2003: *Carbon deposits effects on the selective catalytic reduction of NO over zeolites using temperature programmed oxidation technique*. Applied Catalysis B: Environmental, **43**(1), 1–12. ISSN 0926-3373. Disponible en: doi:10.1016/s0926-3373(02)00272-2

Jl, Xiaolong et al., 2023: *Analysis of Dibenzyltoluene Mixtures: From Fast Analysis to In-Depth Characterization of the Compounds*. Molecules, **28**(9), 3751. ISSN 1420-3049. Disponible en: doi:10.3390/molecules28093751

JO, Yeongin et al., 2022: *Recent progress in dehydrogenation catalysts for heterocyclic and homocyclic liquid organic hydrogen carriers*. Korean Journal of Chemical Engineering, **39**(1), 20–37. ISSN 1975-7220. Disponible en: doi:10.1007/s11814-021-0947-5

JÖRG, F., ULRICH, G., SIMO, TA., 2005: *Toluene*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a27_147.pub2

KLEMM, Dieter et al., 2005: *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Angewandte Chemie International Edition, **44**(22), 3358–3393. ISSN 1521-3773. Disponible en: doi:10.1002/anie.200460587

- KNOP, Andre, Volker BÖHMER y Louis A. PILATO, 1989: *Phenol-Formaldehyde Polymers*. En: *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. Elsevier, pp. 611–647 ISBN 9780080967011. Disponible en: doi:10.1016/b978-0-08-096701-1.00176-2
- KRISHNA, Bhavya B., Bijoy BISWAS y Thallada BHASKAR, 2019: *Gasification of Lignocellulosic Biomass*. En: *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*. Elsevier, pp. 285–300. ISBN 9780128168561. Disponible en: doi:10.1016/b978-0-12-816856-1.00012-9
- LEVENSPIEL, Octave; 1986: . *El Omnilibro de los Reactores Químicos*. Reverté, 1986
- LI, Lulu et al., 2020: *Theoretical insights into single-atom catalysts*. *Chemical Society Reviews*, **49**(22), 8156–8178. ISSN 1460-4744. Disponible en: doi:10.1039/d0cs00795a
- LI, Mengzhu et al., 2023: *Hydrogen spillover as a promising strategy for boosting heterogeneous catalysis and hydrogen storage*. *Chemical Engineering Journal*, **471**, 144691. ISSN 1385-8947. Disponible en: doi:10.1016/j.cej.2023.144691
- LLEVOT, Audrey et al., 2015: *From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers*. *Macromolecular Rapid Communications*, **37**(1), 9–28. ISSN 1022-1336. Disponible en: doi:10.1002/marc.201500474
- LUDWIG, Jacob R. y Corinna S. SCHINDLER, 2017: *Catalyst: Sustainable Catalysis*. *Chem*, **2**(3), 313–316. ISSN 2451-9294. Disponible en: doi:10.1016/j.chempr.2017.02.014
- MAKARYAN, I. A. y I. V. SEDOV, 2021: *Hydrogenation/Dehydrogenation Catalysts for Hydrogen Storage Systems Based on Liquid Organic Carriers (A Review)*. *Petroleum Chemistry*. ISSN 1555-6239. Disponible en: doi:10.1134/s0965544121090085
- MAKARYAN, I. A. y I. V. SEDOV. *Hydrogenation/Dehydrogenation Catalysts for Hydrogen Storage Systems Based on Liquid Organic Carriers (A Review)*. *Petroleum Chemistry* [en línea]. 2021 [consultado el 15 de septiembre de 2023]. ISSN 1555-6239. Disponible en: doi:10.1134/s0965544121090085
- MARKIEWICZ, M. et al., 2015: *Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems – challenges and preliminary results*. *Energy & Environmental Science*, **8**(3), 1035–1045. ISSN 1754-5706. Disponible en: doi:10.1039/c4ee03528c
- MCCARTY, J. G. et al., 2005: *Thermal Coarsening of Supported Palladium Combustion Catalysts†*. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005, **109**(6), 2387–2391. ISSN 1520-5207. Disponible en: doi:10.1021/jp048822w

- MEKASUWANDUMRONG, Okorn et al., 2009: *Preparation of Nano-Pd/SiO₂ by One-Step Flame Spray Pyrolysis and Its Hydrogenation Activities: Comparison to the Conventional Impregnation Method*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **48**(6), 2819–2825. ISSN 1520-5045. Disponible en: doi:10.1021/ie8012055
- MENG, Junchi et al., 2021: *A Review of Catalysts for Methylcyclohexane Dehydrogenation*. Topics in Catalysis, 2021, **64**(7-8), 509–520. ISSN 1572-9028. Disponible en: doi:10.1007/s11244-021-01465-6
- MENG, Qinglei et al., 2021: *Sustainable production of benzene from lignin*. Nature Communications, **12**(1). ISSN 2041-1723. Disponible en: doi:10.1038/s41467-021-24780-8
- MØLLER, Kasper T. et al., 2017: *Hydrogen - A sustainable energy carrier*. Progress in Natural Science: Materials International, **27**(1), 34–40. ISSN 1002-0071. Disponible en: doi:10.1016/j.pnsc.2016.12.014
- NEUBAUER, Y., 2013: *Biomass gasification*. En: Biomass Combustion Science, Technology and Engineering. Elsevier, pp. 106–129. ISBN 9780857091314. Disponible en: doi:10.1533/9780857097439.2.106
- NIERMANN, Matthias et al., 2019: *Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, **44**(13), 6631–6654. ISSN 0360-3199. Disponible en: doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.199
- PARK, Hyojeong et al., 2022: *Hydrogen storage and release characteristics of polycyclic aromatic by-products for LOHC systems*. Applied Catalysis A: General, **636**, 118583. ISSN 0926-860X. Disponible en: doi:10.1016/j.apcata.2022.118583
- PEREGO, C., 1999: *Experimental methods in catalytic kinetics*. Catalysis Today, **52**(2-3), 133–145. ISSN 0920-5861. Disponible en: doi:10.1016/s0920-5861(99)00071-1
- PREUSTER, Patrick, Christian PAPP y Peter WASSERSCHIED, 2016: *Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy*. Accounts of Chemical Research, **50**(1), 74–85. ISSN 1520-4898. Disponible en: doi:10.1021/acs.accounts.6b00474
- RAO, Jun et al., 2023: *Hemicellulose: Structure, Chemical Modification, and Application*. Progress in Polymer Science ISSN 0079-6700. Disponible en: doi:10.1016/j.progpolymsci.2023.101675

ROMANOVA, N. A., V. S. LEONT'EV y A. S. KHREKIN, 2018: *Production of Commercial Naphthalene by Coal-Tar Processing*. Coke and Chemistry, **61**(11), 453–456. ISSN 1934-8398. Disponible en: doi:10.3103/s1068364x18110078

SALMAN, Muhammad Saad et al., 2022: *Catalysis in Liquid Organic Hydrogen Storage: Recent Advances, Challenges, and Perspectives*. Industrial & Engineering Chemistry Research ISSN 1520-5045. Disponible en: doi:10.1021/acs.iecr.1c03970

SALONES, Glaycira et al., 2009: *Biorefinación del fruto del cují (Prosopis juliflora) para la obtención de alimento para animales y combustible automotor*. 10.13140/RG.2.2.13681.28007.

SEALY, Cordelia, 2008: *The problem with platinum*. Materials Today, **11**(12), 65–68. ISSN 1369-7021. Disponible en: doi:10.1016/s1369-7021(08)70254-2

SEKINE, Yasushi y Takuma HIGO, 2021: *Recent Trends on the Dehydrogenation Catalysis of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC): A Review*. Topics in Catalysis, **64**(7-8), 470–480 ISSN 1572-9028. Disponible en: doi:10.1007/s11244-021-01452-x

SHELLIE, R. A., 2013: *Gas Chromatography*. En: Encyclopedia of Forensic Sciences. Elsevier, pp. 579–585. ISBN 9780123821669. Disponible en: doi:10.1016/b978-0-12-382165-2.00245-2

SHEN, Dekui et al., 2015: *Thermo-chemical conversion of lignin to aromatic compounds: Effect of lignin source and reaction temperature*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **112**, 56–65. ISSN 0165-2370. Disponible en: doi:10.1016/j.jaap.2015.02.022

SINGH, A. P. y A. K. PANDEY, 1997: *Acetylation of benzene to acetophenone over zeolite catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **123**(2-3), 141–147 ISSN 1381-1169. Disponible en: doi:10.1016/s1381-1169(97)00050-2

SUN, Changyong et al., 2019: *Shape and ligand effect of palladium nanocrystals on furan hydrogenation*. New Journal of Chemistry, **43**(6), 2567–2574. ISSN 1369-9261. Disponible en: doi:10.1039/c8nj05152f

TAKAHASHI, Keisuke y Itsuki MIYAZATO, 2018: *Rapid estimation of activation energy in heterogeneous catalytic reactions via machine learning*. Journal of Computational Chemistry, **39**(28), 2405–2408. ISSN 0192-8651. Disponible en: doi:10.1002/jcc.25567

TUMOLO, A. *Dehydrogenation of tetrahydrofuran and alkylsubstituted tetrahydrofurans*. Estados Unidos, US3857859A, 31-12-1974

VERARDI, Alessandra et al., 2012: *Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Current Status of Processes and Technologies and Future Perspectives*. En: Bioethanol. ISBN 9789535100089. Disponible en: doi:10.5772/23987

WANG, Linlin et al., 2021: *Cooperative Sites in Fully Exposed Pd Clusters for Low-Temperature Direct Dehydrogenation Reaction*. ACS Catalysis, **11**(18), 11469–11477. ISSN 2155-5435. Disponible en: doi:10.1021/acscatal.1c01503

WOJCIK, B. H., 1948: *Catalytic Hydrogenation of Furan Compounds*. Industrial & Engineering Chemistry, **40**(2), 210–216. ISSN 1541-5724. Disponible en: doi:10.1021/ie50458a007

YU, Shijie et al., 2022: *Sustainable carbon materials from the pyrolysis of lignocellulosic biomass*. Materials Today Sustainability. ISSN 2589-2347. Disponible en: doi:10.1016/j.mtsust.2022.100209

ZHANG, Huiyan et al., 2016: *An experimental and kinetic modeling study including coke formation for catalytic pyrolysis of furfural*. Combustion and Flame. **173**, 258–265. ISSN 0010-2180. Disponible en: doi:10.1016/j.combustflame.2016.08.019

APÉNDICES

A. LISTA DE SÍMBOLOS

2-MTHF/2-MFUR	2-metiltetrahidrofurano/2-metilfurano
a	Actividad
a_m	Constante experimental para el paladio
BZ/CHE	Benceno/Ciclohexano
C_{AO}, C_A	Concentración de reactivo inicial, concentración de reactivo a tiempo t
$C_{Pd,dlon}$	Concentración de paladio en la disolución
D	Diámetro del reactor
$D(\%)$	Dispersión de la fase activa
DBT/H ₁₈ -DBT	Dibenciltolueno/perhidro-dibenciltolueno
d_p	Diámetro de partícula de catalizador en el lecho
d_{VA}	Diámetro medio de partícula metálica
E_a	Energía de Activación
E_d	Energía de Desactivación
k'	Constante cinética de reacción
K_0	Factor preexponencial ajuste Arrhenius constante cinética
k_d	Constante cinética de desactivación
K_{d0}	Factor pre-exponencial ajuste Arrhenius constante de desactivación
L	Longitud del lecho catalítico
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
MCE/ANS	Metoxiciclohexano/Anisol
MCH/TOL	Metilciclohexano/Tolueno
MCK/ACP	Ciclohexilmetil cetona/Acetofenona
$m_{Pd}, m_{soporte}$	Masa de paladio, masa de soporte
NAP/DEC	Naftaleno/Decalina
NEC/H ₁₂ -NEC	N-etilcarbazol/perhidro-N-etilcarbazol
P/P_0	Presión relativa
R	Constante de los gases
S_{BET}	Superficie Específica BET
T	Temperatura
THF/FUR	Tetrahidrofurano/Furano
τ	Tiempo espacial
V_m	Valor experimental para el paladio
$V_{poro}, V_{específico}, V_{dlon}$	Volumen total de poro, volumen específico, volumen de disolución

B. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

B.1. Cálculos Impregnación

Los cálculos para la impregnación por mojado incipiente requieren, especificar un porcentaje deseado de carga, en este caso 0.5%, y conocer la masa del soporte. Una vez definido, se despeja en la ecuación 11 la masa de paladio correspondiente.

$$\frac{m_{Pd}}{m_{Pd} + m_{soporte}} \cdot 100 = 0.5 \quad [11]$$

Paralelamente, conocido el volumen específico del soporte, así como la cantidad del mismo que va a ser impregnada, se obtiene el volumen total de poro por medio de la ecuación 12.

$$V_{poro}(cm^3) = V_{especifico}(cm^3/g) \cdot m_{soporte}(g) \quad [12]$$

Sabiendo que el volumen de disolución de precursor a añadir debe ser igual al volumen de poros del soporte ($V_{poro}=V_{dion}$), se puede calcular la concentración de paladio en dicha disolución por medio de la ecuación 13.

$$C_{dion} = \frac{m_{Pd}}{V_{dion}} \quad [13]$$

La concentración en el agente precursor de la disolución se obtiene relacionando la concentración en paladio obtenida por la ecuación 13 con la cantidad de paladio que hay en el precursor por medio de las masas molares de ambos compuestos.

B.2. Resultados del ICP-MS

Los catalizadores impregnados de Pd/SiO₂ y Pd/TiO₂ son caracterizados por medio de la técnica ICP-MS para cuantificar la cantidad de paladio que hay realmente y cuál ha sido la desviación respecto a la carga nominal deseada de 0.5%.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XII. Se puede observar que existe una pequeña diferencia respecto a la concentración deseada de 0.5%, sin embargo, se encuentra dentro de los valores esperables al aplicar esta técnica con cantidades tan bajas. A pesar de ello, queda claro que la técnica de impregnación debe ser mejorada.

Tabla XII. Cuantificación de Pd por medio de ICP-MS para los catalizadores impregnados

	Conc. (ppb)	Conc. (%)
Pd/TiO₂	3.7·10 ⁶	0.37
Pd/SiO₂	4.3·10 ⁶	0.43

B.3. Desactivación de segundo orden

De acuerdo con la bibliografía consultada, en ocasiones la desactivación por sinterización sigue una ecuación de segundo orden con respecto a la actividad (Hullfish et al., 2023). En base a esta suposición, se obtienen las siguientes ecuaciones 14, 15 y 16.

$$(-r_A) = kC_A a \quad [14]$$

$$\frac{-da}{dt} = k_d a^2 \quad [15]$$

$$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{kC_A a} \quad [16]$$

Sustituyendo y operando se obtiene la siguiente expresión, ecuación 17.

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{\tau k}{k_d t + 1} \quad [17]$$

$$\frac{1}{\ln C_{A0}/C_A} = \frac{k_d}{\tau k} t + \frac{1}{\tau k} \quad [18]$$

La cual se linealiza haciendo la inversa a ambos lados de la igualdad, ecuación 18, representando $\frac{1}{\ln C_{A0}/C_A}$ frente al tiempo, para cada una de las temperaturas que presentan desactivación, obteniendo las gráficas recogidas en la Figura 51.

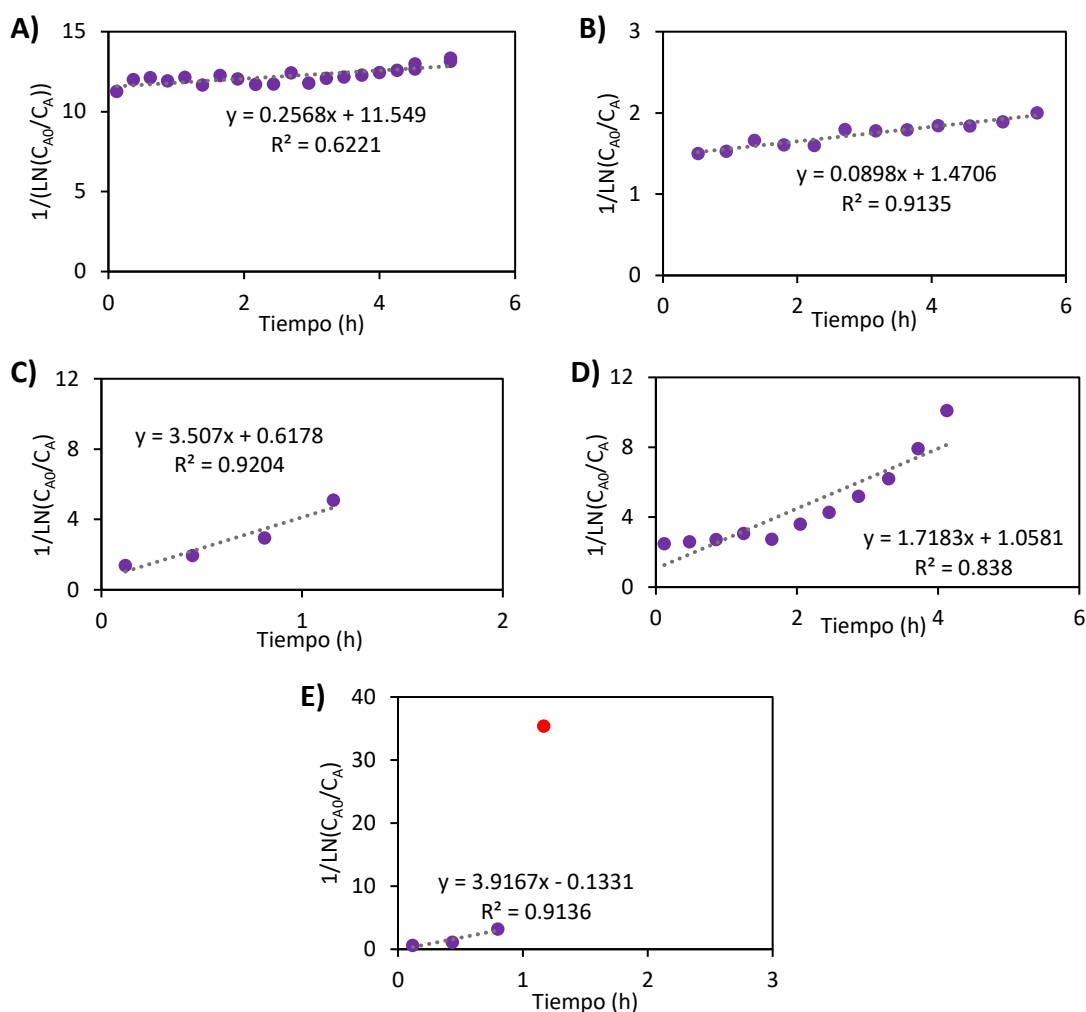


Fig. 51. Desactivación de segundo orden: deshidrogenación de THF sobre Pd/C a distintas temperaturas: A) 250°C, B) 275°C, C) 300°C, D) 325°C, E) 350°C

A primera vista se observa que los datos experimentales no se ajustan muy bien a una ecuación lineal, demostrando que un segundo orden parece no ser adecuado. Esta situación queda reflejada especialmente en el caso de la recta obtenida (Fig. 51-E) para la cual se obtiene una ordenada en el origen negativa, que se traduce por una constante de desactivación negativa, cosa que no es posible.

Tabla XIII. Constantes cinéticas a distintas temperaturas para la deshidrogenación de THF, desactivación de segundo orden

T(°C)	k (h ⁻¹)	k _d (h ⁻¹)
250	119	0.0222
275	935	0.0611
300	1300	1.6240
325	2227	5.6769

De todas formas, se representa una gráfica linealizada de la ecuación de Arrhenius para la constante de desactivación y la constante cinética a las distintas

temperaturas, Tabla XIII, descartando el valor obtenido para la última temperatura por la situación anteriormente comentada, obteniendo la Figura 52 y la Figura 53, donde los datos de desactivación están recogidos en las tablas adjuntas, Tabla XIV y Tabla XV.

Tabla XIV. Parámetros ajuste Arrhenius para la constante cinética de la deshidrogenación de THF con desactivación de segundo orden

Ea/R	12801	Ea (kJ/mol)	1064
Ln k₀	29.6	k₀ (s⁻¹)	1.9·10 ⁹

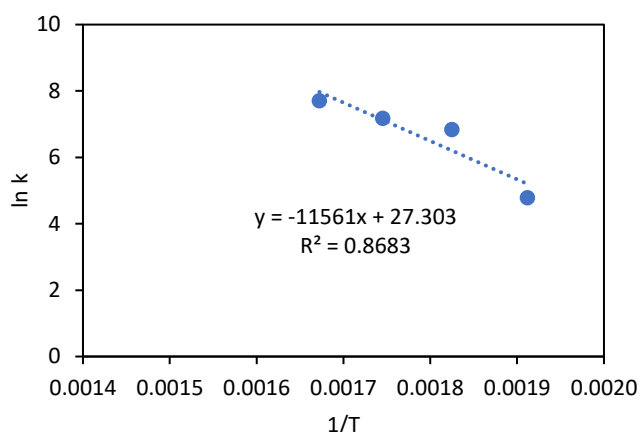


Fig. 52. Representación ecuación de Arrhenius para la constante cinética de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de segundo orden

Tabla XV. Parámetros ajuste Arrhenius para una desactivación de segundo orden

Ed/R	24843	E_d (kJ/mol)	207
Ln k_{d0}	43.3	k_{d0} (s⁻¹)	1.8E+15

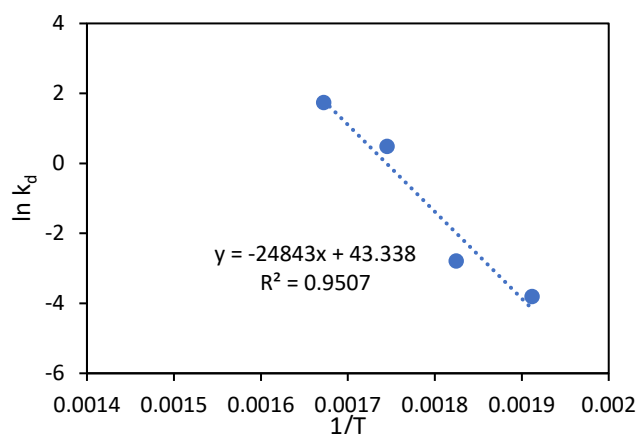


Fig. 53. Representación ecuación de Arrhenius para la constante de desactivación de la deshidrogenación de THF sobre Pd/C con desactivación de segundo orden