

RESUMEN

Las reservas de combustibles fósiles se están acabando, y se sabe que su empleo es uno de los mayores responsables del cambio climático y al calentamiento global. Es por ello, que la transición hacia el empleo de fuentes de energía alternativas y la producción de productos químicos más adecuados y amigables con el ambiente posee una importancia crítica. Se espera que la producción mundial de etanol, derivado de la biomasa (bioetanol), se incremente en un futuro cercano, por lo que su transformación en productos químicos con un valor añadido se está convirtiendo cada vez en un proceso más atractivo. El presente trabajo de investigación está centrado en la valorización y la mejora del bioetanol, empleando catalizadores heterogéneos, en un reactor de flujo continuo a escala de laboratorio.

En primer lugar, en los laboratorios del Departamento de Química Industrial de la Universidad de Bolonia (Unibo), se ha estudiado la conversión catalítica del etanol en fase gaseosa sobre catalizadores basados en hidroxapatitas (HAP). Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo alimentando un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, empleando el catalizador en forma de pellets y una mezcla de etanol/He, en el rango de temperatura de 300-600 °C. El interés se focalizó en la formación de productos de alta condensación, con el fin de obtener una mezcla orgánica que pueda ser empleada como bio-combustible. Tras seleccionar las condiciones de reacción, se sintetizaron y probaron diferentes hidroxapatitas con capacidad de intercambio iónico que poseen metales de transición (Fe, Cu) y metales alcalinotérreos (Sr) en su composición. Mientras que las HAP conteniendo metales de transición actúan esencialmente como catalizadores ácidos, produciendo principalmente el producto de la deshidratación del etanol, el etileno, el catalizador de Sr-HAP permite la formación de una mezcla de reacción compleja, la cual necesita de una mayor optimización para cumplir con los requisitos adecuados para su posterior empleo como biofuel.

A continuación, en los laboratorios del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), el estudio se centró en dos materiales catalíticos diferentes, el óxido de zirconio y la sepiolita, una arcilla natural abundante en España. Ambos materiales se han probados para la transformación de etanol, en el rango de temperatura de 300-450 °C, empleando un reactor de lecho fijo a escala laboratorio, con el catalizador en forma de pellets, y usando una mezcla de etanol/N₂.

Los catalizadores con óxido de zirconio se prepararon mediante dos métodos diferentes, precipitación e hidrotermal, variando algunos de los parámetros de síntesis (pH, naturaleza de la base), y empleando algunos metales de transición como elementos dopantes (Ti, Y). La presencia de un elemento dopante en la estructura de la zirconia favorece la estabilización de las fases tetragonal y cúbica frente a fase monoclinica. Todas las muestras exhibieron un comportamiento ácido. Resulta interesante que la zirconia dopada con 5%mol de Ti exhibe un comportamiento

catalítico diferente, produciendo el dietiléter como principal producto a 300°C, mientras que los otros catalizadores producen principalmente etileno, ambos, productos de la deshidratación del etanol.

Por otra parte, se ha estudiado el efecto de las propiedades ácido-base de la sepiolita, modificada con metales alcalinos (Na, K, Cs) y cargas de metal variables (2, 4, 5, 7, 14 wt%), y de las propiedades redox de la sepiolita, como soporte de CuO o NiO, sobre la conversión catalítica de etanol a *n*-butanol. Las sepiolitas tratadas térmicamente actúan principalmente como catalizadores ácidos, produciendo preferentemente productos de deshidratación del etanol (etileno y dietiléter). Mientras que la presencia de un metal de transición no favorece la producción de *n*-butanol, la presencia de un metal alcalino en el sistema catalítico parece ser crucial para la formación de *n*-butanol. Los mejores resultados en términos de actividad (conversión de etanol, 59%) y selectividad (30%) de *n*-butanol se han obtenido a 400 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 2 g/mL·s, con el catalizador basado en sepiolita calcinada a 500 °C, y modificada con 7 wt% de cesio, mediante impregnación en fase acuosa.

Para entender la relación entre el rendimiento catalítico y las características fisicoquímicas del catalizador, todos los catalizadores empleados fueron caracterizados mediante DRX, fisisorción de N₂, TPD de NH₃ o CO₂, ATG, DR UV-Vis, MEB-EDX y espectroscopia Raman

