



**Universidad
Zaragoza**



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

***Estudio cinético de la hidrogenación catalítica
de vainillina en emulsión mediante
nanohíbridos de tipo Me/NTC/SiO₂***

PROYECTO FIN DE CARRERA

Ingeniería Química

Autor: María Pilar Royo Gayán

Director: Antonio Monzón Bescós

Zaragoza, Marzo de 2013

Agradecimientos

Como dice una persona muy especial para mí, al final todo llega, y este proyecto es el colofón a todos estos años de trabajo y estudio en el CPS. Como todo en la vida, en este tiempo ha habido momentos buenos y no tan buenos, pero el conjunto de todos ellos me ha ayudado sobremanera en mi formación a nivel profesional, pero ante todo, me han sido muy útiles en mi crecimiento a nivel personal.

Este sueño no hubiese sido posible sin la inestimable ayuda de todas aquellas personas que me han ido saliendo al paso en uno u otro momento. En primer lugar, me gustaría agradecer a Antonio Monzón la oportunidad que me ha brindado para poder realizar este proyecto, donde me ha permitido aprender muchísimas cosas a su lado.

Agradecer también a Fernando Cazaña, por su ayuda prestada, tanto en el laboratorio en los meses iniciales, como desde el otro lado del charco ya en la recta final de este proyecto, donde cada una de mis dudas ha sido resuelta con gran acierto y amabilidad.

No quisiera olvidarme de esas grandes amigas que han estado siempre a mi lado, y que han sabido escucharme en todo momento, con paciencia infinita muchas veces. A vosotras, mil gracias.

A Vicente, por haber sabido esperarme y comprenderme, y por haber estado siempre a mi lado a pesar de todo.

Finalmente, no podría olvidarme de mi familia, mis padres y mi hermano. Gracias por tirar de mí hacia delante en los momentos de flaqueza, y conseguir que este sueño se haya podido convertir en una realidad.

A todos vosotros,

GRACIAS.

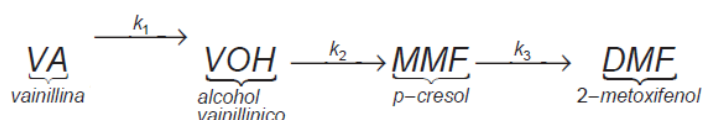
Estudio cinético de la hidrogenación catalítica de vainillina en emulsión mediante nanohíbridos de tipo Me/NTC/SiO₂.

RESUMEN

Este proyecto fin de carrera se enmarca dentro del proyecto de investigación "Desarrollo de nanohíbridos tipo Me/NTC/soporte para nuevos procesos catalíticos por transferencia de fase".

El objetivo principal de este PFC es el estudio y desarrollo de modelos matemáticos que describan el comportamiento de sistemas tipo nanohíbrido – emulsión en reactores semi - continuos de mezcla perfecta. La reacción objeto de este estudio es una reacción test para el estudio de la hidrogenación de vainillina. Esta se lleva a cabo en una emulsión estabilizada con partículas sólidas (tipo "pickering"), de agua en un solvente orgánico (decalina), donde las partículas de catalizador se localizan en la interfase agua-aceite.

La reacción sigue el esquema mostrado a continuación, donde los sucesivos productos se forman mediante reacciones de hidrogenación (VOH), hidrogenólisis (MMF) y decarbonilación (DMF).



Para abordar este sistema tan complejo, en una primera etapa se han estudiado catalizadores más sencillos de tipo Me/soporte, donde la fase activa es Ni y Ni – Cu con diferentes cargas metálicas. Dentro del objetivo general, se busca reemplazar el metal activo, normalmente Pd o Pt, por otros metales de transición mucho más baratos, e.g. Ni. Dada la menor selectividad del Ni, los sistemas bimetálicos Ni-Cu pueden suponer una alternativa interesante de estudio.

El PFC se divide en dos partes:

- Estudio de los fenómenos de transferencia de fase.
- Estudio cinético de la reacción de hidrogenación de vainillina

A partir del estudio de los fenómenos de transferencia de materia se han obtenido los coeficientes globales de transferencia, así como los coeficientes de reparto para cada uno de los compuestos involucrados en la reacción de hidrogenación de vainillina.

El estudio cinético permite calcular los coeficientes cinéticos, y determinar las condiciones óptimas de operación para maximizar el rendimiento de la reacción.

Finalmente, a partir de los balances materia y ecuaciones cinéticas, se han desarrollado una serie de modelos matemáticos que pueden predecir el comportamiento de los sistemas de reacción en presencia de emulsión estabilizada mediante partículas sólidas nanohíbridadas.

ÍNDICE

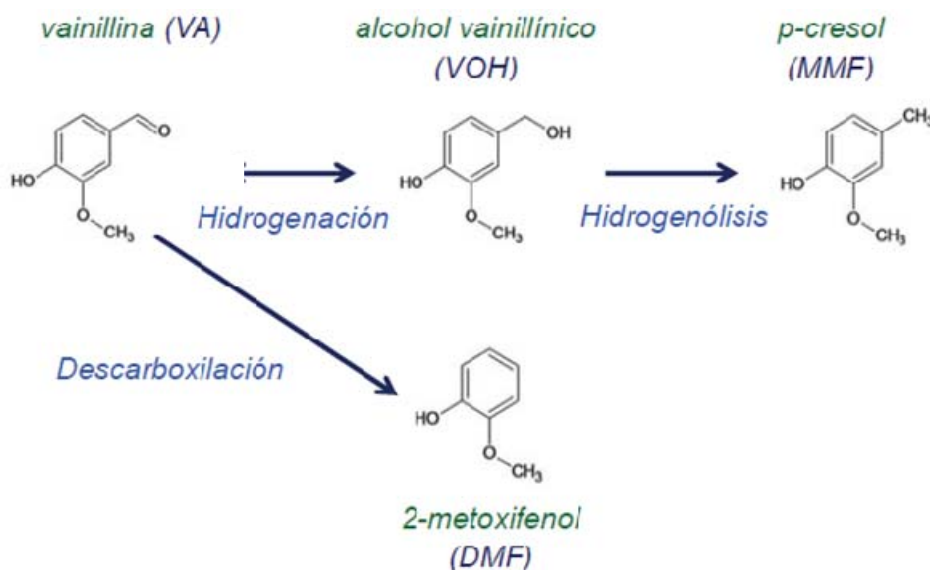
1. Objetivo y Justificación.....	9
2. Introducción	11
2.1. Antecedentes	11
2.2. Emulsiones estabilizadas tipo “Pickering”	12
2.3. Reacción test de refinado catalítico de bio-oil.....	15
3. Modelado de los Fenómenos de Transferencia de Materia	19
3.1. Introducción	19
3.1.1. Transferencia de materia a través de una interfase continua	19
3.1.2. Transferencia de materia en emulsión estable	21
3.2. Procedimiento experimental	22
3.3. Resultados obtenidos.....	24
3.3.1. Resultados obtenidos en el estudio de transferencia de materia a través de una interfase continua sencilla	24
3.3.2. Resultados obtenidos en el estudio de transferencia de materia en emulsión estable	31
4. Cinética de la Hidrogenación Catalítica de Vainillina en Emulsión Estable.....	37
4.1. Desarrollo del modelo cinético	37
4.2. Procedimiento experimental	38
4.3. Resultados obtenidos.....	42
5. Conclusiones	53
6. Propuestas de Futuro	55
7. Nomenclatura.....	57
8. Bibliografía	59
Anexos.....	65
Anexo A: Cromatógrafo de gases.....	65
Anexo A.1: Características del método instrumental de análisis.....	65
Anexo A.2: Calibrado del cromatógrafo de gases	67
Anexo B: Tablas de datos correspondientes al modelado de transferencia de materia	71
Anexo B.1: tablas de datos para la transferencia de materia en una interfase continua... 71	
Anexo B.2: tablas de datos para la transferencia de materia en emulsión estable.....	78
Anexo C: Preparación de los catalizadores. Método de impregnación a humedad incipiente	83
Anexo D: Tablas de datos correspondientes al modelado cinético de la reacción de hidrogenación de vainillina	87

1. OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN

Este proyecto fin de carrera ha sido desarrollado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente situados en el Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón (INA).

El objetivo principal de este PFC es el estudio y desarrollo de modelos matemáticos rigurosos que incluyan los fenómenos de transferencia de materia y reacción química que se dan en sistemas formados por dos fases líquidas inmiscibles en reactores semi-continuos de mezcla perfecta. Las fases líquidas se encuentran formando una emulsión estable gracias a la presencia de partículas sólidas nanohíbridas (emulsiones tipo "Pickering"). Estas partículas sólidas, además de estabilizar la emulsión, actúan como catalizadores durante la reacción química, ya que se encuentran impregnadas de metales catalíticamente activos (e.g. Pd, Ni).

Las reacciones test (e.g. hidrogenación, hidroxigenación, decarboxilación y decarboxilación) que se estudian corresponden a procesos típicos de refinado del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica. Concretamente, en este PFC se ha estudiado la reacción de hidrogenación de vainillina (ver esquema) en un sistema formado por una emulsión estable tipo "pickering" de agua en un solvente orgánico (decalina), donde los partículas catalíticas se localizan en la interfase w/o.



Este PFC se divide en dos partes claramente diferenciadas. En la primera fase se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio sobre los fenómenos de transferencia de materia que tienen lugar en el seno de la emulsión w/o (*water/oil*).

Mediante este estudio, se han obtenido los coeficientes globales de transferencia y los coeficientes de reparto entre ambas fases, para cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción de hidrogenación de vainillina. Estos coeficientes han sido calculados para dos situaciones diferentes:

- Sistema bifásico con interfase sencilla continua, es decir, sin formación de una emulsión estable.

- Sistema formado por una emulsión tipo “Pickering” estabilizada mediante sílice hidrofóbica (o aerosil).

La segunda parte del presente proyecto se ha centrado en el estudio cinético de la reacción de hidrogenación de vainillina en emulsión, catalizada mediante catalizadores de Ni y Ni-Cu soportados en SiO₂. Estos catalizadores constan de un soporte, en este caso sílice hidrofóbica, sobre el que se ha depositado mediante impregnación, distintas cargas de Ni y Ni-Cu. Dentro del objetivo general, se busca reemplazar el tipo de metal activo habitualmente usado en este tipo de reacciones, Pd o Pt, por otros metales de transición mucho más baratos, e.g. Ni [1,2].

Las principales líneas de este estudio están encaminadas a la obtención de los coeficientes cinéticos, así como verificar cuáles con las condiciones óptimas de trabajo durante la reacción para maximizar el rendimiento a los productos deseados. En particular se han estudiado las siguientes variables de operación:

- Preparación del catalizador. Para la síntesis de los catalizadores se ha elegido el método de impregnación a humedad incipiente. Dentro de este apartado se ha estudiado el efecto del metal catalíticamente activo (Ni y Ni-Cu) y el efecto de la carga metálica total (5-10 % peso).
- Condiciones de operación del reactor: presión, temperatura, velocidad de agitación y tiempo de operación.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. ANTECEDENTES

Las reacciones catalíticas que involucran más de una fase se han convertido en procesos industriales ampliamente utilizados. Las reacciones catalíticas multifásicas suponen más del 85 % de los procesos químicos industriales y ventas por valor de un billón (10^{12}) de dólares al año en USA [3]. Según el número de fases involucradas, las reacciones multifásicas se dividen en cuatro grupos: fluido-fluido, fluido-sólido, gas-líquido-sólido, y el caso más complejo: gas-líquido₁-líquido₂-sólido. Esta clasificación también se puede realizar basándose en la presencia de catalizador, dividiéndose entonces en reacciones catalíticas y no catalíticas. Los tipos de catalizadores usados son: homogéneos (el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos) y heterogéneos (generalmente sólidos). Algunos de los campos donde se aplican este tipo de reacciones son: manufacturación de productos derivados del petróleo y de combustibles, elaboración de productos químicos, farmacéuticos, polímeros, herbicidas y pesticidas, refinado de minerales y tratamiento de corrientes contaminadas [3].

En los procesos de catálisis por transferencia de fase las reacciones se llevan a cabo en una mezcla bifásica formada generalmente por dos solventes inmiscibles como agua y un líquido orgánico hidrófobo [4]. Una de las posibles formas para aumentar el área superficial de la interfase, y con ello aumentar el área de transferencia de materia, es mediante la adición de agentes emulsionantes como surfactantes (sales de amonio cuaternarias) o partículas sólidas finas. Éstas últimas presentan una gran ventaja con respecto a los agentes surfactantes, y es que resultan significativamente más fáciles de separar de la mezcla bifásica una vez se ha finalizado la reacción.

La emulsificación es especialmente útil en aquellos casos en los que un producto puede ser inestable en una fase bajo unas determinadas condiciones de reacción, pero puede difundir rápidamente hacia la otra fase después de su formación. En términos generales, las distribuciones de productos obtenidas a partir de las solubilidades relativas de los componentes de la mezcla pueden simplificar notablemente las etapas de separación y purificación, eliminando la necesidad de etapas posteriores tales como la destilación, la cual puede dañar compuestos sensibles al calor.

Estas mejoras de los procesos catalíticos multifásicos pueden tener una gran repercusión en la conversión de bio-oil obtenido a partir de procesos de pirólisis de biomasa lignocelulósica. Este bio-oil posee una baja estabilidad química debido a la gran cantidad de compuestos oxigenados presentes en la mezcla. Los grupos funcionales oxigenados son altamente reactivos, por lo que para eliminar el problema se hace necesario llevar a cabo un proceso de refinado de este bio-oil, mediante, por ejemplo, reacciones de hidroxigenación (HDO) [5] de compuestos como vainillina (VA), glutaraldehído, furfural, etc. Hasta ahora, esta purificación o proceso de refinado requería de una serie de operaciones en serie en varios equipos, sin embargo, todas estas etapas podrían quedar reducidas a un único reactor en el que se llevaran a cabo un conjunto de reacciones secuenciales y procesos de transferencia de fase, con lo que se conseguiría una considerable simplificación del proceso. El bio-oil contiene

entre un 15 y un 30 % en peso de agua, por tanto, es un producto formado por compuestos tanto hidrófilos como hidrófobos, los cuales pueden repartirse entre las fases polar y no-polar [6,7].

Como ya se ha comentado, para conseguir el emulsionamiento de la mezcla bifásica agua – aceite, pueden utilizarse partículas sólidas finas, como las nanopartículas de óxidos metálicos (SiO_2). Un caso particular resulta ser el de los nanohíbridos, donde las nanopartículas de óxidos metálicos pueden ser recubiertas de nanotubos de carbono (NTC's), pudiendo estabilizar emulsiones “water in oil” y “oil in water” [8]. Este hecho se debe al carácter anfifílico de estos nanohíbridos, que contienen una parte hidrofílica (SiO_2) y una parte hidrofóbica (NTC's). Éstos nanohíbridos son mojados parcialmente por cada una de las fases, y modificando su composición, se puede variar el balance hidrófilo/hidrófobo [9,10].

Si a estos nanohíbridos se les impregna con un metal que tenga actividad catalítica (Ni, Cu, Pt, Pd...), estas partículas sólidas cumplen una doble función. Por un lado son capaces de estabilizar emulsiones agua – aceite, aumentando con ello la superficie de transferencia de materia, y por otro lado mejoran la cinética del sistema reaccionante en cuestión, aumentando el número de aplicaciones potenciales para estos sistemas.

Cuando las reacciones tienen lugar en estos sistemas catalizados por nanohíbridos, los cuales se encuentran en la interfase de la emulsión, se deben tener en cuenta tres factores importantes:

- Formación y estabilización de la emulsión
- Fenómenos de transferencia de materia entre las fases
- Actividad y selectividad de las reacciones

Las propiedades y métodos de estabilización de las emulsiones ya han sido estudiados ampliamente [11, 12, 13, 14, 15], mientras que la aplicación de nanohíbridos tipo NTC/Me/soposte son objeto de estudio de muy reciente desarrollo. Además, aunque existen numerosos estudios que relacionan simultáneamente la transferencia de materia y la reacción química entre dos líquidos inmiscibles [16, 17], el efecto de la transferencia de materia en emulsiones tipo “Pickering” donde también se llevan a cabo reacciones químicas, todavía no ha sido estudiado.

Para ilustrar la aplicación de los nanohíbridos catalíticos, en este trabajo se ha examinado el modelo de reacción de hidrogenación de vainillina con nanohíbridos tipo Me/soposte. Esta reacción ocurre en la interfase de la emulsión “water in oil” (agua/decalina). Así pues, el objetivo principal radica en la obtención de un modelo matemático que aúne los efectos de transferencia de materia en la emulsión y la cinética de reacción.

2.2. EMULSIONES ESTABILIZADAS TIPO “PICKERING”

La emulsión es un sistema bifásico formado por dos líquidos inmiscibles en el que uno de los líquidos queda disperso en forma de gotas en el seno del otro líquido. Al líquido que queda formando las gotas se le denomina fase dispersa, mientras que al líquido circundante se le denomina fase continua [18].

La forma más común para obtener una emulsión a partir de una mezcla bifásica de dos líquidos inmiscibles, es proporcionar al sistema energía mecánica, bien sea a través de agitadores mecánicos o mediante efectos de cavitación por ultrasonidos (sonicación).

Debido a que las emulsiones son sistemas cinéticamente estables, pero termodinámicamente inestables, éstas requieren generalmente de la adición de estabilizantes. Existen tres agentes estabilizantes que pueden ser utilizados para mejorar la estabilidad de las emulsiones: agentes surfactantes, macromoléculas y partículas sólidas finas. Las emulsiones estabilizadas mediante partículas sólidas finas se denominan emulsiones tipo "Pickering" y son las que se han empleado en este trabajo. La principal ventaja de este tipo de emulsiones recae en la facilidad con la se puede separar el agente estabilizante una vez rota la emulsión.

En el año 1900, Ramsden y Pickering comprobaron como determinadas partículas sólidas muy finas quedaban adsorbidas en la interfase de dos líquidos inmiscibles, aceite/agua, con lo que se conseguía estabilizar la emulsión formada por ambos líquidos. No obstante, hasta 1923, con el trabajo de Finckle y col. no se halló una relación entre el tipo de partícula sólida utilizada y la naturaleza de la emulsión [19]. Así pues, estos investigadores encontraron que en una emulsión formada por dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos moja más la partícula sólida, siendo este líquido la fase continua de la emulsión.

En trabajos más recientes, Resasco y col. han demostrado que estas emulsiones pueden ser formadas y estabilizadas utilizando como agentes estabilizantes nanohíbridos del tipo NTC/soporte [20]. Además, si a estos nanohíbridos se les impregna con un metal catalítico como Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au, Co, Ni, etc. estos sólidos finos adquieren la capacidad de catalizar algunas reacciones en mezclas bifásicas [21].

Ángulo de contacto

La mojabilidad de las partículas sólidas finas en la interfase entre el agua y el aceite se suele medir mediante el ángulo de contacto que forman las partículas con la misma interfase, medido desde la fase acuosa. Así pues, si el ángulo θ es menor de 90° las partículas se mojan preferentemente por el agua y estabilizan emulsiones "oil in water" (o/w). Lo contrario sucede para θ mayores de 90° , donde en este caso las partículas se mojan mayoritariamente por el aceite y estabilizan emulsiones "water in oil" (w/o) [22, 23].

En la figura 1 se muestra de manera esquemática cómo se adsorben las partículas en la interfase agua-aceite en función de su carácter hidrófilo o hidrófobo, y por consiguiente, el ángulo de contacto que forman.

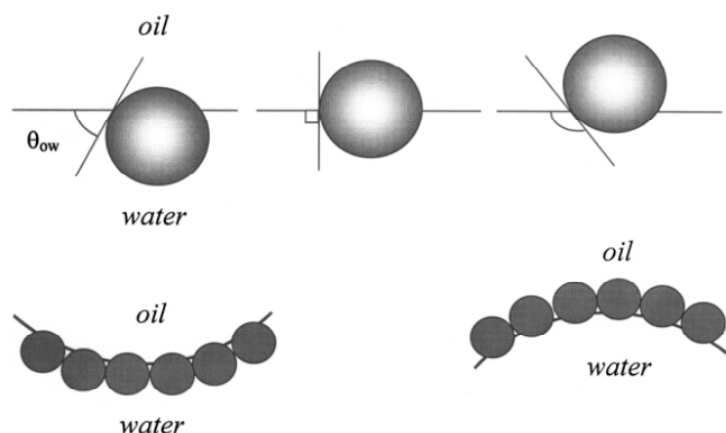


Fig. 1. Partículas sólidas adsorbidas sobre la interfase agua-aceite. En el lado de la izquierda se muestran partículas con carácter hidrófilo, donde el ángulo de contacto θ es menor de 90° . En el lado de la derecha se muestran partículas con carácter hidrófobo, donde el ángulo de contacto θ es mayor de 90° .

Sílice hidrofóbica

La sílice pirogénica o aerosil (“fumed silica”) es un dióxido de silicio amorfo finamente dividido, obtenido mediante un proceso de hidrólisis a altas temperaturas de tetracloruro de silicio. Para conseguir el carácter hidrófobo del aerosil, se lleva a cabo un proceso de “recubrimiento” de la superficie de las partículas sólidas finas mediante grupos reactivos silano. De este modo, la superficie del aerosil queda compuesta de grupos silanol (SiOH) y dimetilsilano (SiOSi(CH₃)₂Cl). El carácter hidrófobo puede ir variándose variando la cantidad de grupos silano que se incorporan [24].

La sílice hidrofóbica ha sido el agente emulsionante que se ha utilizado en este estudio, más concretamente aerosil R972. Debido a su carácter lipofílico (hidrofóbico) esta sílice va a ser mojada preferencialmente por la fase aceite, creando ángulos de contacto mayores de 90° , dando lugar a emulsiones del tipo “water in oil”, donde las pequeñas gotitas de agua formadas quedarán dispersas en la fase orgánica.

Por otro lado, también hay que tener en cuenta que la cantidad de aerosil utilizada para estabilizar una emulsión determinada influye en las características de la misma [25]. Así, conforme se aumenta la cantidad de agente emulsionante, el tamaño de las gotas de la fase dispersa disminuye, aumentando con ello el área para la transferencia de materia. Este hecho resulta de importancia cuando el agente emulsionante se recubre de un metal activo caro, como Pt o Pd, para conseguir además propiedades catalíticas en la interfase agua – aceite y mejorar la cinética del sistema. En este caso, debe de alcanzarse un compromiso entre tamaño de gota de la fase dispersa y actividad catalítica.

También cabe destacar que según estudios realizados previamente [25], se sabe que para emulsiones similares a las que se emplean en este estudio, formadas por agua y decalina, hay una concentración límite de aerosil (0,5 % en peso) a partir del cual la fracción volumétrica de emulsión formada permanece constante aunque el tamaño de las gotas sigue disminuyendo. Estos hechos pueden observarse en la figura 2.

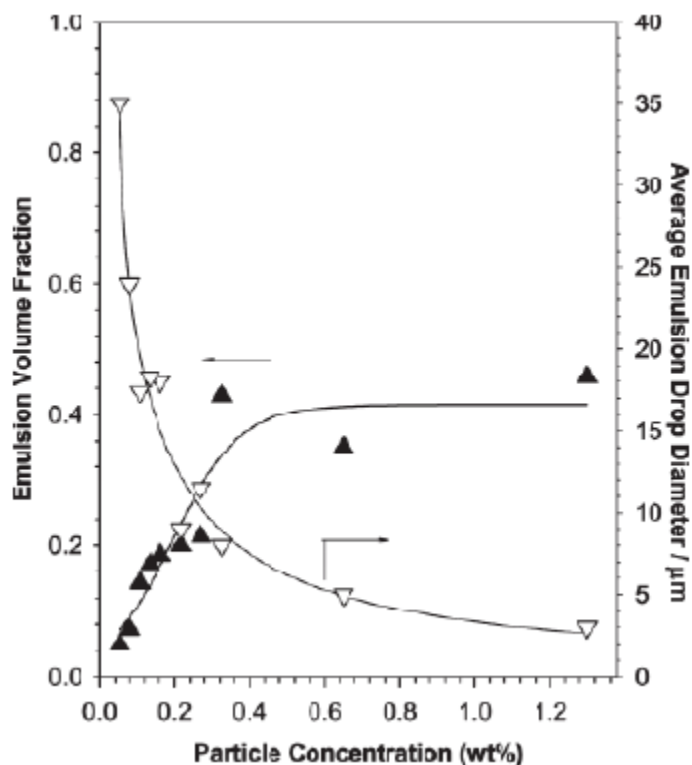


Fig. 2. Influencia de la concentración de las partículas de aerosil en la fracción en volumen de emulsión formada y el tamaño de las gotas de la fase dispersa.

2.3. REACCIÓN TEST DE REFINO CATALÍTICO DE BIO-OIL

En este PFC se ha estudiado la reacción de hidrogenación de vainillina en un sistema formado, por una emulsión estable tipo "pickering" de agua en un solvente orgánico (decalina), donde los nanohíbridos Me- soporte se localizan en la interfase. Esta reacción test resulta importante por varias razones.

En primer lugar, la vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído) es un componente común de la mezcla de líquidos obtenida mediante un proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica. Además, en la reacción de hidrogenación de la vainillina intervienen compuestos con diferentes grupos funcionales de muy diversa reactividad (aldehído, éter e hidroxilo). Estos compuestos son parcialmente solubles tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa.

El esquema general del mecanismo de reacción para la vainillina se muestra en la figura 3 [26].

- Hidrogenación: el producto de la hidrogenación de la vainillina es el alcohol vainilínico (VOH). Este compuesto tiene un alto valor químico para la síntesis de moléculas biológicamente activas y como reactivo para la industria de la química fina, pero no resulta ser un compuesto de interés en la composición final del bio-oil.
- Hidrogenación/hidrogenólisis: para largos tiempos de reacción o mayores temperaturas, el alcohol vainilínico se convierte en p-cresol (MMF) vía hidrogenólisis. El p-cresol resulta ser el producto deseado en el proceso de refinado de bio-oil.
- Hidrogenólisis directa: elevadas temperaturas producen p-cresol por hidrogenólisis directa de los enlaces C=O.

- Para largos periodos de reacción o condiciones de operación muy severas, la decarbonilación es posible y el guayacol (DMF) puede aparecer [26]. El catecol (CAT) y el fenol puede producirse por eliminación directa de los grupos metoxi del guayacol vía hidrogenólisis [27,28].

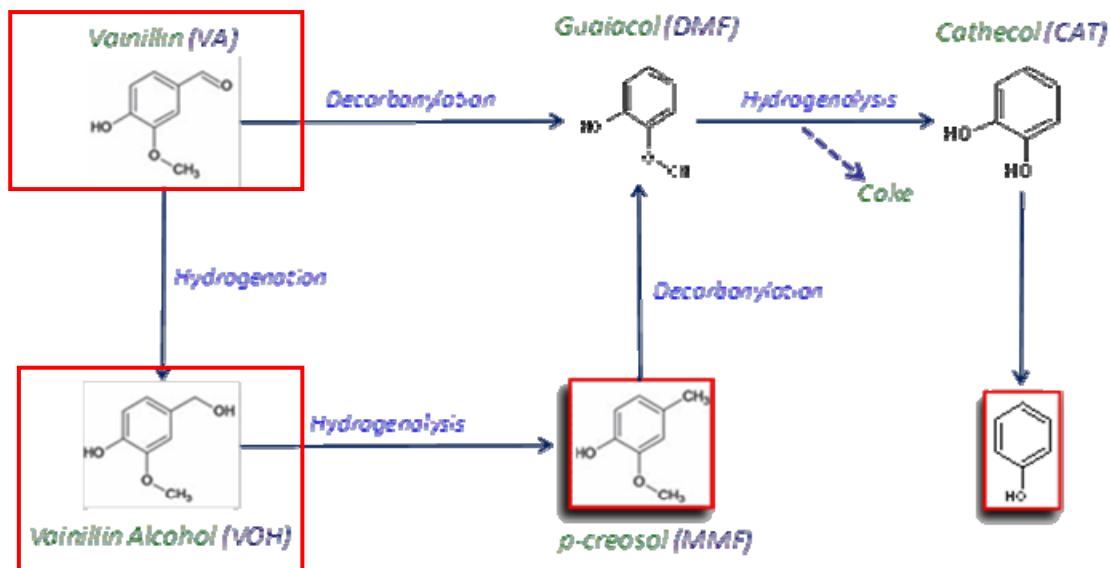


Fig. 3. Esquema básico de reacción de la vainillina

Como acaba de comentarse, dependiendo de la temperatura de reacción, las reacciones predominantes serán unas u otras. Este hecho puede corroborarse en la figura 4 que aparece a continuación [26].

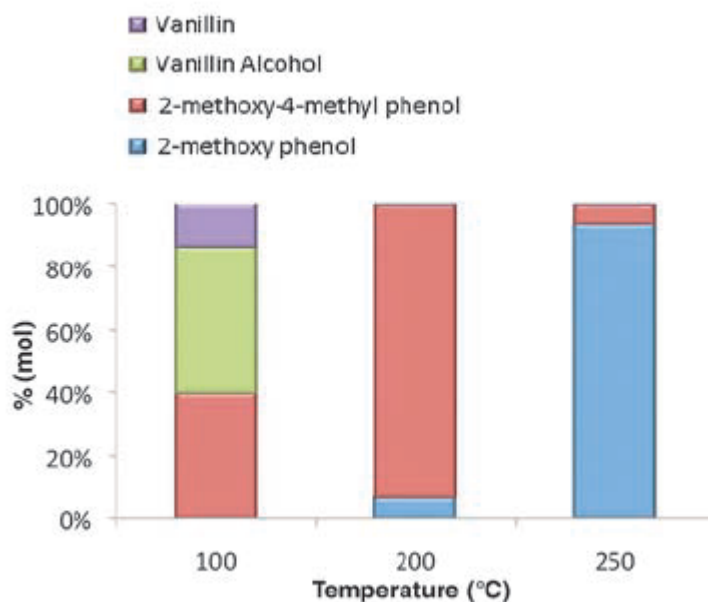


Fig. 4. Porcentaje (en moles) de los compuestos finales en la mezcla de reacción en función de la temperatura de operación. Dependiendo de la temperatura las reacciones que predominan son la hidrogenación, hidrogenólisis o decarbonilación.

El 2-metoxifenol (DMF) únicamente se forma a temperaturas de reacción por encima de los 200 °C. En este PFC las temperaturas de reacción van a ser considerablemente más bajas, por lo que únicamente van a resultar de interés las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis.

3. MODELADO DE LOS FENÓMENOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

3.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este PFC es el modelado matemático del sistema de reacción nanohíbrido-emulsión en reactores semi-continuos de mezcla perfecta para la hidrogenación catalítica de vainillina. Por tanto, este modelo debe analizar conjuntamente todos los fenómenos de transferencia de materia que ocurren en el seno emulsión junto con la cinética de reacción.

Lo que buscan los modelos de transferencia de masa es estimar los valores de los coeficientes de transferencia de materia, así como obtener una ecuación que prediga la evolución de la concentración de las distintas sustancias, tanto en los experimentos de transferencia sencilla (i.e. sin formación de emulsión) como en los casos de transferencia en presencia de emulsión estable.

Hay que señalar que, debido a la casi nula solubilidad del alcohol vainilínico en la decalina [29], se va a asumir que este componente únicamente queda disuelto en la fase acuosa, no incluyéndose por tanto, en el modelado de los fenómenos de transferencia de materia.

3.1.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA A TRAVÉS DE UNA INTERFASE CONTINUA

La transferencia de materia entre dos fases puede darse mediante fenómenos de difusión o mediante fenómenos de difusión y convección de manera simultánea. En un medio inmóvil, la transferencia de materia se da a través del primer mecanismo, es decir, únicamente mediante difusión. Sin embargo, en un medio móvil o con agitación, la transferencia de masa ocurre gracias a la difusión y convección.

En los cálculos típicos que se realizan en el estudio de la transferencia de masa se suele definir un parámetro que agrupa todos los efectos convectivos y difusivos, de tal forma que el flujo total sea proporcional a dicho parámetro global, a un gradiente de concentraciones, e inversamente proporcional al espesor de la capa en la cual se efectúa la transferencia [30]. Este parámetro es el coeficiente global de transferencia de masa, K_A . De esta forma y de acuerdo a la teoría de la doble capa, la velocidad de transferencia de un soluto A (e.g. vainillina o p-cresol) a través de una interfase continua agua-aceite puede ser expresada como sigue:

$$\frac{dC_A^w}{dt} = -(K_A^w \cdot a) \cdot (C_A^w - C_A^{w,*}) \quad (ec. 3 - 1)$$

$$\frac{dC_A^o}{dt} = (K_A^o \cdot a) \cdot (C_A^{o,*} - C_A^o) ; C_A^{w,*} = H_A \cdot C_A^o \quad (ec. 3 - 2)$$

Siendo K_A^w el coeficiente global de transferencia de materia en la fase acuosa, y K_A^o su homólogo para la fase orgánica, mientras que a es el área interfacial.

El término $(K_A^w \cdot a)$ representa el coeficiente volumétrico de transferencia de materia referido a la fase acuosa para el soluto A, y $(K_A^o \cdot a)$ es el coeficiente volumétrico de transferencia de materia referido a la fase orgánica. H_A es el coeficiente de distribución o de reparto del soluto

A entre las dos fases una vez alcanzado el equilibrio, luego la relación entre las concentraciones de equilibrio y los coeficientes de transferencia de materia son:

$$C_A^{w,*} = H_A \cdot C_A^o ; C_A^{o,*} = C_A^o / H_A$$

$$(K_A^o \cdot a) = H_A \cdot (K_A^w \cdot a) \quad (ec. 3 - 3)$$

Si la cantidad inicial de moles que se añaden al sistema (agua + aceite) se denota como N_A^T , la distribución de moles en ambas fases puede calcularse a partir de un balance de materia:

$$N_A^T = N_A^o + N_A^w = C_A^o \cdot V^o + C_A^w \cdot V^w \quad (ec. 3 - 4)$$

La ecuación anterior permite obtener la relación entre las concentraciones de A en ambas fases:

$$C_A^o = C_{A,T}^o - \alpha \cdot C_A^w \quad \Leftrightarrow \quad C_A^w = C_{A,T}^w - \beta \cdot C_A^o \quad (ec. 3 - 5)$$

En la ecuación anterior los términos $C_{A,T}^o$, $C_{A,T}^w$, α y β se definen como:

$$C_{A,T}^o = \frac{N_A^T}{V^o} ; C_{A,T}^w = \frac{N_A^T}{V^w} ; \alpha = \frac{1}{\beta} = \frac{V^w}{V^o} \quad (ec. 3 - 6)$$

V^w y V^o son los volúmenes de la fase acuosa y fase orgánica respectivamente. $C_{A,T}^w$ y $C_{A,T}^o$ son las concentraciones si todo el soluto estuviese disuelto en la fase acuosa, o en la fase orgánica respectivamente. Sustituyendo las ecuaciones anteriores en las ecuaciones 3-1 y 3-2, después de su integración, se obtiene la evolución de la concentración de A a lo largo del tiempo:

$$C_A^o = C_{A\infty}^o - (C_{A\infty}^o - C_{A0}^o) \cdot \exp(- (K_L \cdot a)_{A,eff}^o \cdot t) \quad (ec. 3 - 7)$$

En la ecuación 3-7 los términos $C_{A\infty}^o$, $(K_A^o \cdot a)_{eff}$ se definen del siguiente modo:

$$C_{A\infty}^o = \left(\frac{C_{A,T}^w}{\beta + H_A} \right) \quad (ec. 3 - 8)$$

$$(K_A^o \cdot a)_{eff} = (K_A^o \cdot a) \cdot \left(\frac{\beta + H_A}{H_A} \right) \quad (ec. 3 - 9)$$

Si la concentración inicial en la fase orgánica es cero ($C_{A0}^o = 0$), la ecuación 3-7 se simplifica de la siguiente manera:

$$C_A^o = C_{A\infty}^o \cdot (1 - \exp(- (K_A^o \cdot a)_{eff} \cdot t)) \quad (ec. 3 - 10)$$

A partir de los datos experimentales de concentración de A frente al tiempo y de la ecuación 3-10, los parámetros de transferencia de materia, H_A y $(K_A^o \cdot a)$ pueden ser calculados.

Hay que tener en cuenta que, como los coeficientes volumétricos en la fase acuosa y en la fase orgánica están relacionados mediante el coeficiente de reparto sólo es necesario realizar el ajuste de una de las fases. De esta forma, se calculan los coeficientes volumétricos únicamente

para la fase orgánica ya que, como se detallará más adelante, los datos referidos a la fase orgánica contienen un menor error experimental debido al método instrumental de análisis.

3.1.2. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EMULSIÓN ESTABLE

Existen tres fases una vez formada la emulsión: el aceite libre en la parte superior, el agua libre en la parte inferior, y la propia emulsión formada por gotas de agua en aceite. De este modo, existe una transferencia de materia desde el agua libre en la parte inferior hasta el agua y el aceite que forman la emulsión.

Durante la reacción de hidrogenación de la vainillina, ocurre de manera simultánea la transferencia de materia de la propia vainillina y el p-cresol. Ambos compuestos se reparten entre tres de las fases existentes, aceite de la emulsión, gotas de agua de la emulsión y el agua libre. Para el caso de la vainillina, esta es adicionada inicialmente en una disolución acuosa, pero con el transcurso del tiempo, la agitación y la temperatura, parte de esta vainillina se transfiere a la fase aceite. A pesar de ello, la mayor parte de la vainillina queda en la fase acuosa, por ser más soluble en dicha fase [29, 31].

Por otro lado, el p-cresol aparece como producto de la reacción de hidrogenólisis del alcohol vainilínico, y como se ha asumido que las reacciones químicas únicamente se llevan a cabo en el interior de las burbujas de agua de la emulsión, inicialmente el p-cresol formado se encuentra en la fase acuosa. No obstante, como ya se ha comprobado en trabajos anteriores [29, 31], el p-cresol se desplaza hacia la fase aceite mayoritariamente conforme avanza el tiempo, y por efectos de la temperatura y la agitación, al ser más soluble en esta fase.

Destacar también, que el alcohol vainilínico, al ser prácticamente insoluble en la fase aceite, este producto de reacción no se considera en el estudio de los fenómenos de transferencia de materia [29].

Para la transferencia de materia en emulsión estable, la complejidad de los fenómenos que ocurren en el seno de dicha emulsión hace que sea necesario recurrir a modelos empíricos de tipo exponencial para estimar los parámetros de transferencia [31].

En este modelo exponencial, la transferencia de materia entre las fases puede describirse como una suma de funciones exponenciales. El número de exponenciales, n , está relacionado con el número de fenómenos de transferencia de masa que se llevan a cabo en el proceso global. De acuerdo a este modelo, la evolución de la concentración en ambas fases como describirse como sigue:

$$C_A^f = \sum_{i=1}^n C_{i,0}^f \cdot \exp(-k_i^f \cdot t); \quad C_{A,0}^f = \sum_{i=1}^n C_{i,0}^f \quad (ec. 3 - 11)$$

$$C_A^e = \sum_{i=1}^n C_i^{e,s} \cdot (1 - \exp(-k_i^e \cdot t)); \quad C_A^s = \sum_{i=1}^n C_i^{e,s} \quad (ec. 3 - 12)$$

Por ejemplo, para el caso concreto de $n = 2$, la evolución de la concentración del soluto A en la fase agua libre y en la emulsión viene dada por:

$$C_A^f = C_{A1,0}^f \cdot \exp(-k_{A1}^f \cdot t) + C_{A2,0}^f \cdot \exp(-k_{A2}^f \cdot t) \quad (ec. 3 - 13)$$

$$C_{A0}^f = C_{A1,0}^f + C_{A2,0}^f$$

$$C_A^e = C_{A1}^{e,s} \cdot (1 - \exp(-k_{A1}^e \cdot t)) + C_{A2}^{e,s} \cdot (1 - \exp(-k_{A2}^e \cdot t)) \quad (ec. 3 - 14)$$

$$C_A^s = C_{A1}^{e,s} + C_{A2}^{e,s}$$

De nuevo, a partir de los datos experimentales de la concentración de A frente al tiempo, pueden calcularse los parámetros de transferencia de materia del modelo exponencial ($C_{i,0}^f$, k_i^f , $C_i^{e,s}$, k_i^e) a partir de las ecuaciones 3 – 13 y 3 – 14 para un ajuste de segundo orden.

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

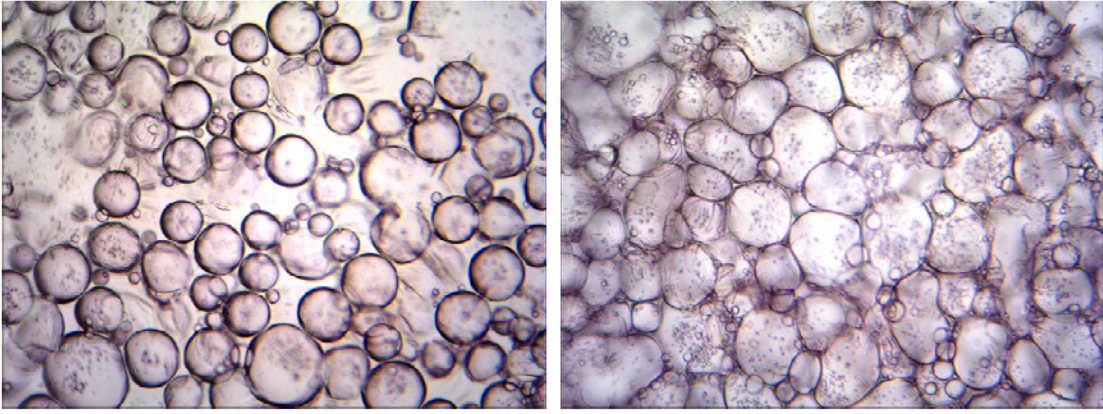
Materiales

El agua utilizada en todos los experimentos es agua ultrapura grado HPLC, de la marca Fisher Scientifics. El aceite utilizado es decalina anhidra (decahydronaftaleno) suministrada por Sigma Aldrich. Los reactivos utilizados son vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído), suministrada por Sigma Aldrich, y p-cresol (2-metoxi-4-metilfenol), suministrado por Alfa Aesar. Finalmente, la sílice hidrofóbica (Aerosil R972) es suministrada por Evonik Industries.

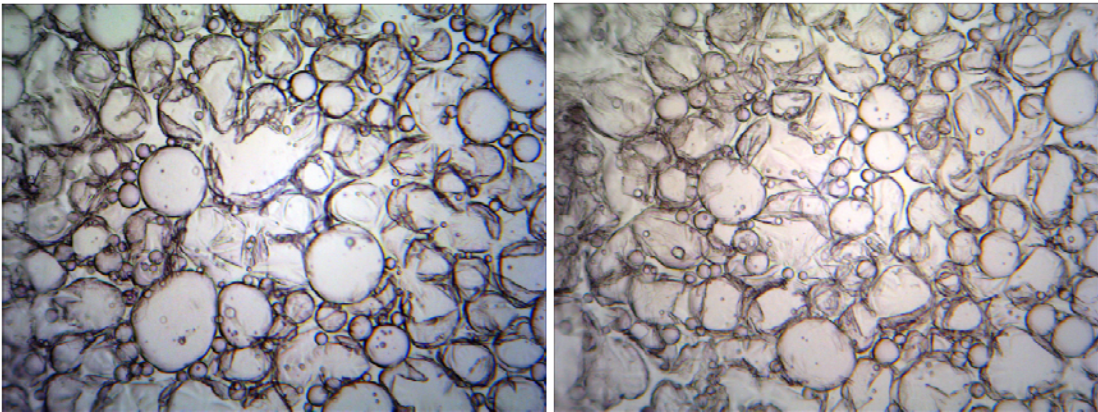
Preparación de las emulsiones

Las partículas de sílice hidrofóbica son dispersadas en 10 ml de una mezcla de agua y decalina (ratio aceite/agua = 1). La masa de sílice adicionada de 20 mg es estimada teniendo en cuenta que, como se detalló en el apartado 2.2, hay que llegar a un compromiso entre el tamaño de las gotas y el coste económico del estabilizante. Así, una concentración de sílice del 0,2 % en peso en la emulsión (20 mg de sílice en 10 mL de mezcla aceite/agua) proporciona un tamaño de gota adecuado sin necesidad de emplear una cantidad elevada de estabilizante. La mezcla líquida más las partículas sólidas se introducen en un sonicador durante 4 minutos a una amplitud del 20 % sin pulsos (Ultrasonic Processors 750 W). Después de la sonicación, la emulsión se estabiliza durante 24 horas.

El hecho de dejar reposar la emulsión durante 24 horas se debe a que transcurrido este periodo de tiempo, las gotas de agua dispersas en la fase continua (decalina) tienen un menor tamaño, por lo que aumenta el área de transferencia de materia, favoreciendo el proceso. Este hecho puede corroborarse atendiendo a las fotografías 1, 2, 3 y 4 tomadas con un microscopio óptico.

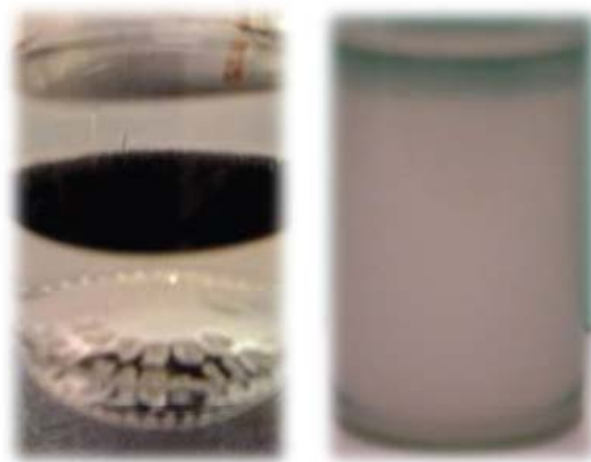


Fotografía 1 y 2. Apariencia de las gotas de agua de la emulsión tras 1 hora después de llevar a cabo la sonicación.



Fotografía 3 y 4. Apariencia de las gotas de agua de la emulsión tras 24 horas después de llevar a cabo la sonicación.

Antes de la sonicación, la fase acuosa y la fase orgánica no están mezcladas, sin embargo, después de la sonicación coexisten tres fases: la decalina o aceite libre en la parte superior, el agua libre en la parte inferior y la propia emulsión formada por gotas de agua suspendidas en decalina. Este hecho puede verse claramente en las fotografías 5 y 6.



Fotografía 5 y 6. Mezcla bifásica agua-decalina antes y después de sonicar.

Medidas experimentales para el caso de una interfase continua sencilla

En este caso, los experimentos se realizan sin formación de emulsión y la transferencia de materia únicamente se da a través de una interfase continua sencilla. Para ello, se ponen en contacto 5 ml de una disolución 0.01 M de vainillina en agua con 5 ml de decalina, en un vial de 20 ml. La mezcla bifásica es agitada a diferentes velocidades (rpm) y temperaturas. La evolución a lo largo del tiempo de la concentración de soluto (vainillina en este caso) en ambas fases es medida mediante un GC – FID (GC Agilent 7890A) equipado con una columna capilar de polietilenglicol (HP – INNOWAX) de 60 m x 0.32 mm x 0.25 µm nominales de Hewlett Packard (ver anexo A).

En el caso del p-cresol, 5 ml de una disolución 0.005 M de p-cresol en agua son adicionados a 5 ml de decalina, en un vial de 20 ml, siendo estudiados los mismos parámetros que en el caso de la vainillina.

Medidas experimentales para el caso de una emulsión estable

En estos experimentos, la emulsión es preparada, tal y como se describe en líneas anteriores, utilizando los mismos viales de 20 ml empleados para los experimentos con interfase continua sencilla. A la emulsión, previamente estabilizada durante 24 horas, se le adicionan 2 ml de una disolución 0.037 M de vainillina (o p-cresol) en agua. Estos 2 mL de disolución de vainillina (o p-cresol) van a parar a la parte inferior de la emulsión por diferencia de densidades, aumentando el volumen del agua libre y siendo la única fase que a tiempo cero contiene vainillina o (p-cresol). La emulsión es agitada a 100 rpm y 25 °C durante diferentes tiempos de ensayo.

Posteriormente, las fases de agua y aceite libres (fuera de la emulsión) son recuperadas mediante el empleo de una jeringuilla y analizadas mediante un GC – FID (GC Agilent 7890A) equipado con una columna capilar de polietilenglicol (HP – INNOWAX) de 60 m x 0.32 mm x 0.25 µm nominales de Hewlett Packard (ver anexo A). La emulsión que queda en el vial se rompe mediante un filtro de nylon de 5 µm. Una vez realizado este paso, se dispone de una mezcla bifásica agua-decalina. Se toman, nuevamente, dos muestras con la ayuda de una jeringuilla, una de la fase acuosa y otra de la fase orgánica, y se filtran a través un filtro de teflón de 0,22 µm para eliminar los restos de aerosil que no hubiesen sido eliminados tras la primera filtración. Estas muestras de agua y decalina pertenecientes a la emulsión se analizan igualmente mediante un GC.

3.3. RESULTADOS OBTENIDOS

3.3.1. RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE MATERIA A TRAVÉS DE UNA INTERFASE CONTINUA SENCILLA

En las figuras 5 a 12 se presentan los principales resultados de transferencia de materia para la vainillina (VA) y p-cresol (MMF). Las figuras 5 a 8 muestran, para ambos solutos, la influencia de la temperatura y la velocidad de agitación en el aumento de la concentración de soluto en la fase orgánica conforme avanza el tiempo. En todos los casos, la concentración inicial es cero (puesto que todo el soluto, como ya se ha comentado, se encuentra disuelto en la fase acuosa)

y el crecimiento en la concentración de soluto se ajusta perfectamente al modelo descrito por la ecuación 3-10.

La concentración final queda determinada por el efecto combinado de la solubilidad del compuesto (VA ó MMF) en la fase orgánica y por el coeficiente de transferencia de materia, mientras que la velocidad de crecimiento queda definida únicamente por el valor coeficiente de transferencia de materia.

Como resultados generales, la temperatura de operación afecta tanto al coeficiente de reparto, H_A , como al coeficiente volumétrico de transferencia de materia; sin embargo, la velocidad de agitación únicamente afecta al coeficiente volumétrico. En las figuras 9 y 10 puede observarse el efecto de ambas variables de operación sobre H_A y $K_A^0 \cdot a$ para ambos solutos, VA y MMF.

Si se atiende a los efectos de la temperatura (tabla 1 y figura 9), para ambos compuestos se observa un incremento del coeficiente volumétrico de transferencia de materia debido a que la energía cinética de las moléculas aumenta y la viscosidad de la mezcla líquida decrece. Ambos factores permiten la movilidad de las partículas, facilitando así el transporte de las mismas a través de la interfase. Por otro lado, el valor del coeficiente de transferencia de materia para la VA es cuatro veces superior al del MMF.

Con respecto al coeficiente de reparto, en el caso de la VA, H_{VA} decrece con la temperatura ya que su solubilidad en la fase orgánica aumenta. En el caso del MMF, la temperatura no afecta significativamente al coeficiente de reparto, H_{MMF} . Cabe destacar que, la media aritmética de la ratio H_{VA}/H_{MMF} se encuentra alrededor de 30, indicando que la VA es un compuesto mucho más soluble en la fase acuosa. Este hecho facilita notablemente la transferencia de MMF, producto de la hidrogenación de VA, desde la fase acuosa a la fase orgánica, lo cual permitirá la separación simultánea de este producto a su formación durante la reacción química.

En el caso del estudio de la velocidad de agitación (figura 10), el intervalo de velocidades estudiadas, desde 150 hasta 1400 rpm, cubre el fenómeno de transferencia de materia por difusión, el cual se da a bajas velocidades, hasta el fenómeno de transferencia por convección, el cual se da a altas velocidades, donde la presencia de turbulencias mejora considerablemente los valores de los coeficientes. Así, se observa a que a partir de 500 rpm se produce un importante crecimiento en el coeficiente volumétrico de transferencia de masa para ambos compuestos. Alrededor de las 1000 rpm este crecimiento es menor, tendiendo a un valor constante. Por tanto, puede considerarse, que para ambos solutos, a temperatura ambiente, la transición desde el régimen laminar al régimen turbulento quedaría localizado en este intervalo.

Una vez más, el coeficiente de transferencia de materia para la VA es tres veces mayor que el del MMF como consecuencia de la mayor difusividad de la VA en decalina.

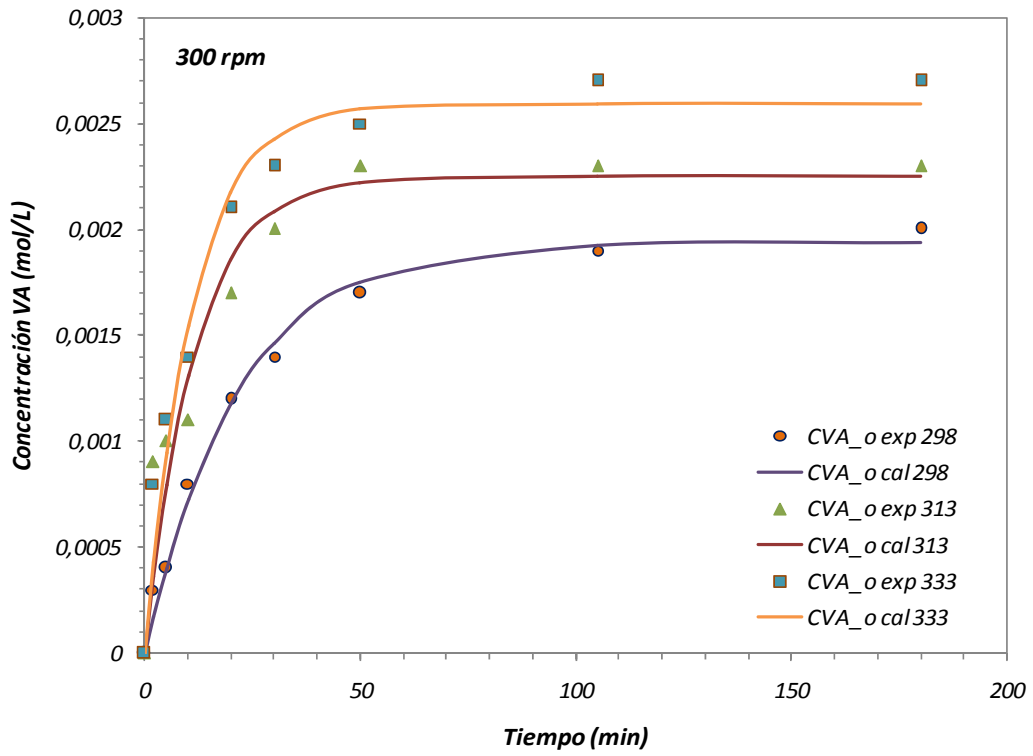


Fig. 5. Influencia de la temperatura en la evolución de la concentración de vainillina en la fase orgánica

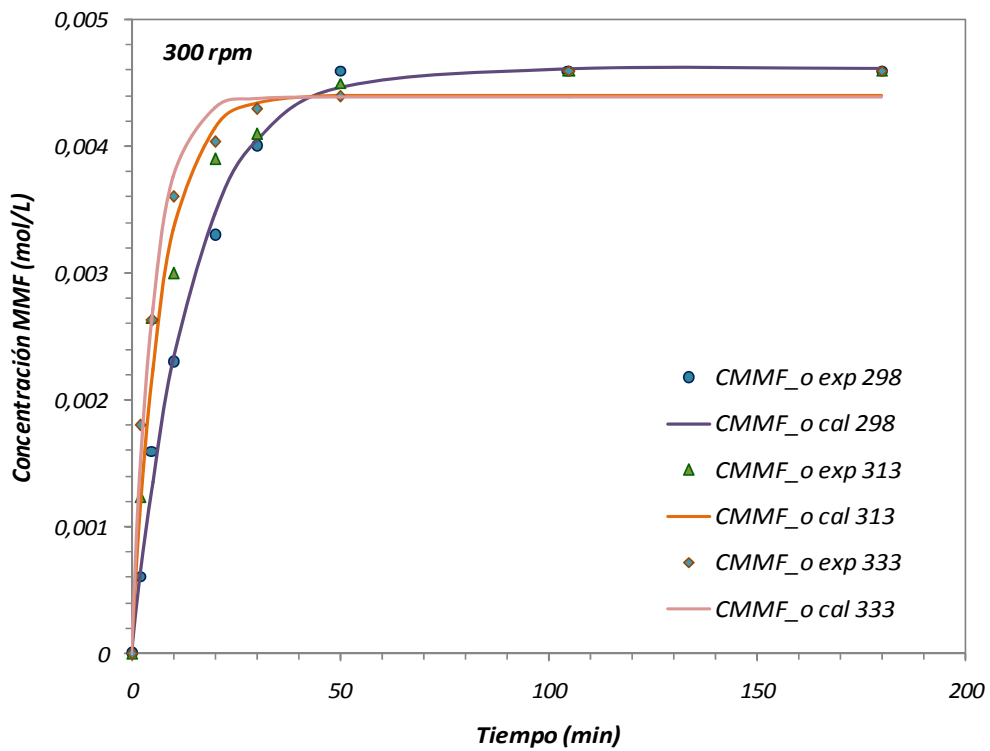


Fig. 6. Influencia de la temperatura en la evolución de la concentración de p-cresol en la fase orgánica

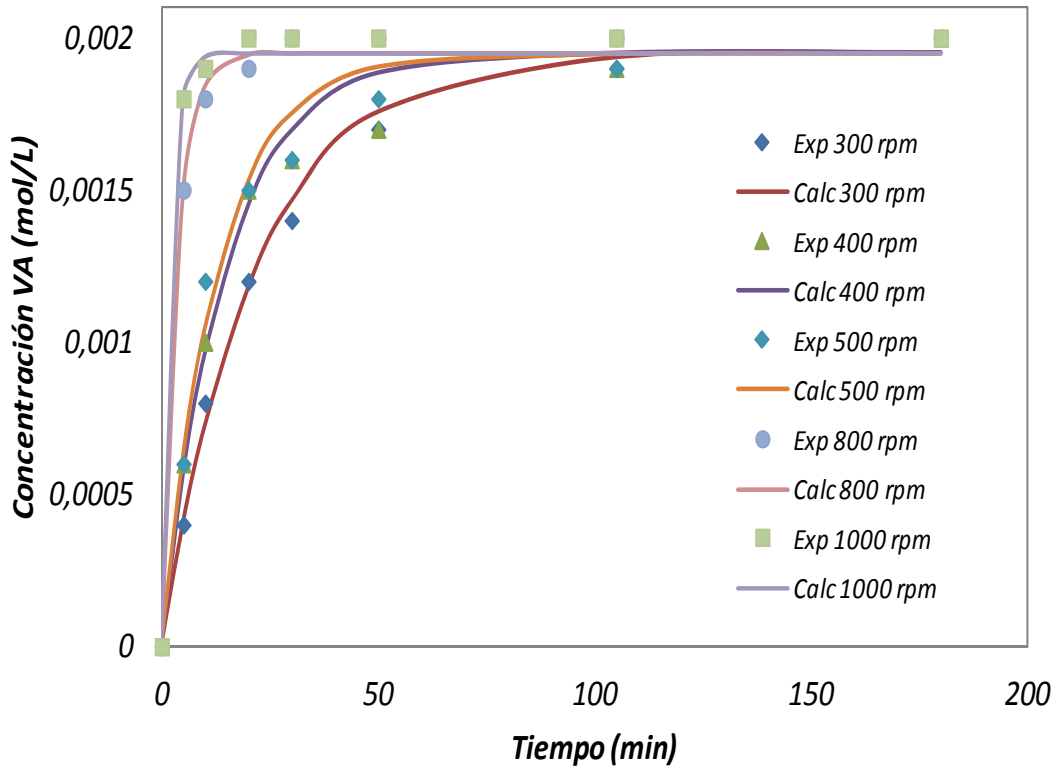


Fig. 7. Influencia de la velocidad de agitación en la evolución de la concentración de vainillina en la fase orgánica

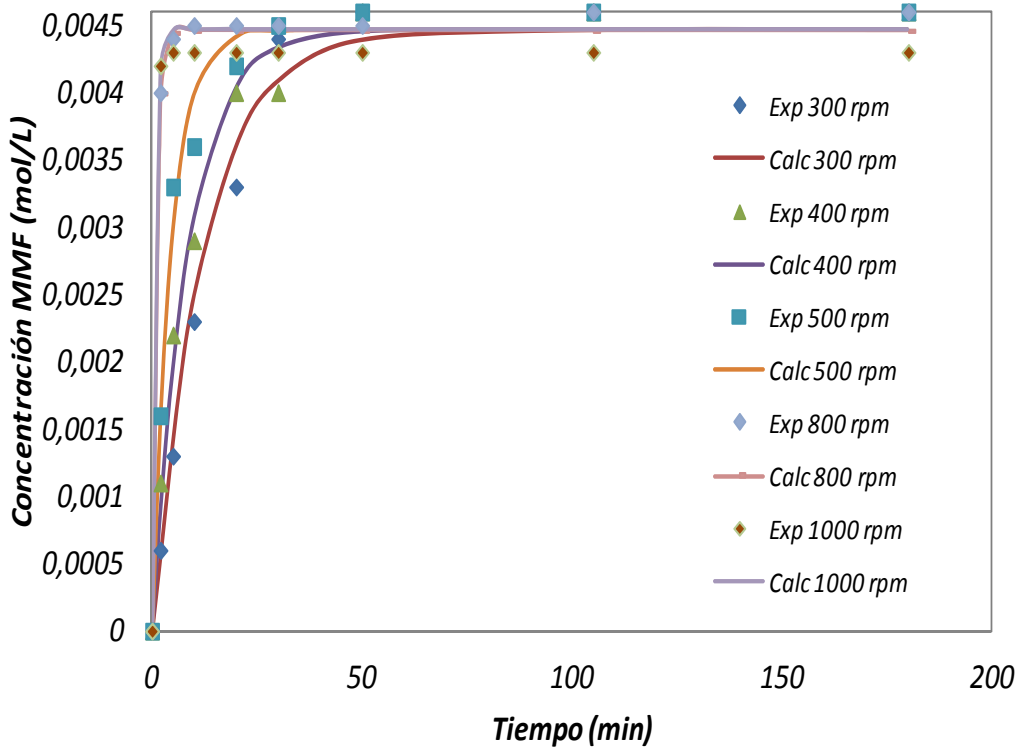


Figura 8. Influencia de la velocidad de agitación en la evolución de la concentración de p-cresol en la fase orgánica

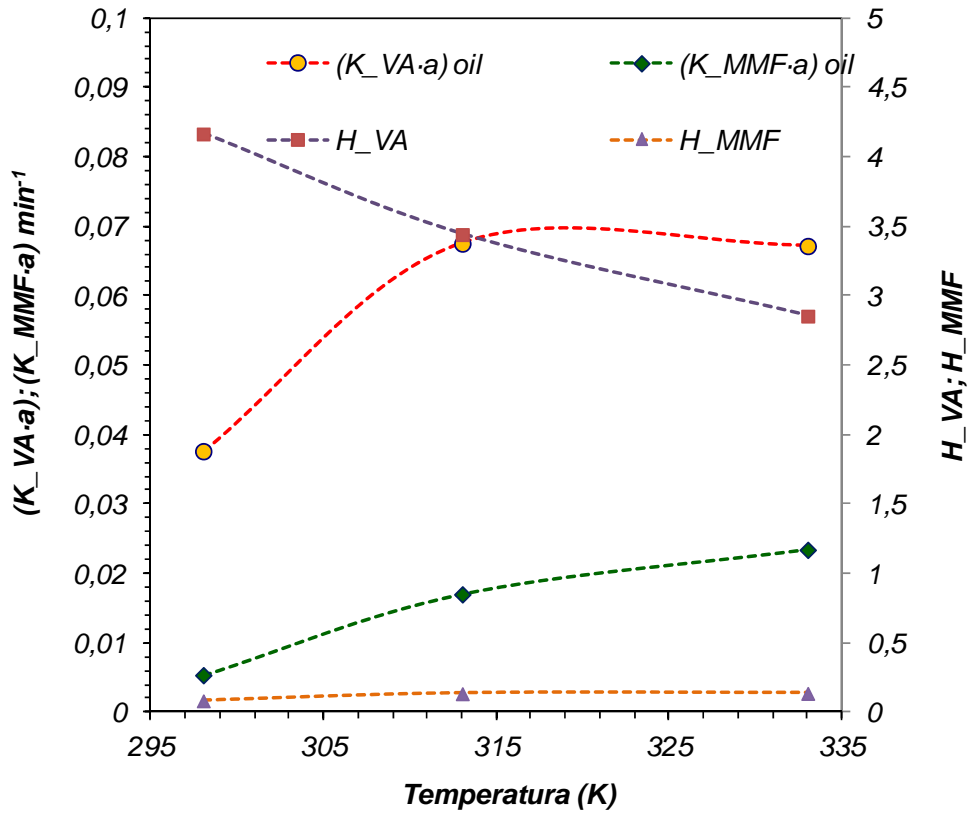


Fig. 9. Influencia de la temperatura en el coeficiente volumétrico de transferencia y en el coeficiente de reparto para la vainillina y p-cresol

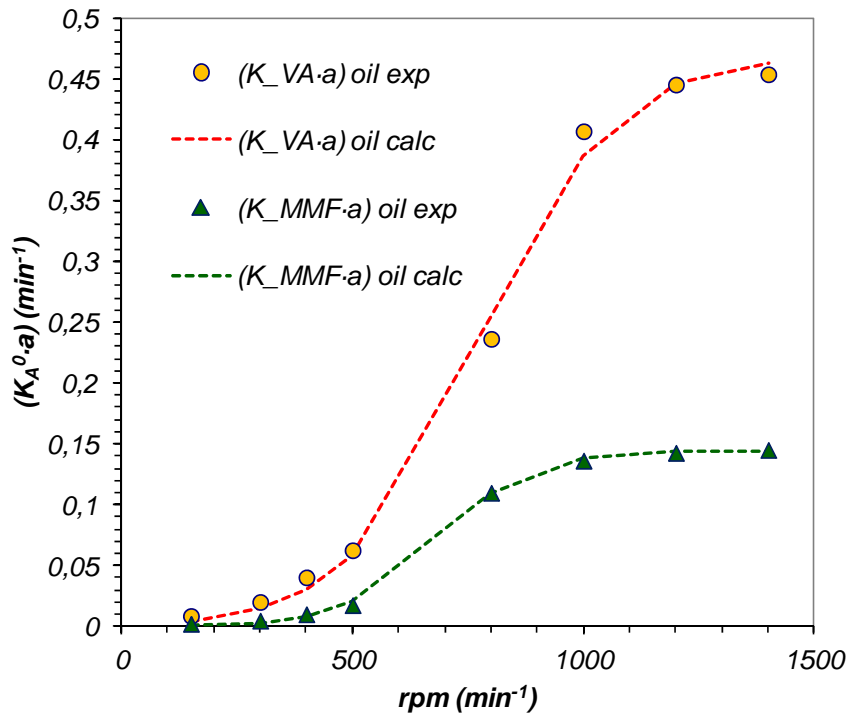


Fig. 10. Influencia de la velocidad de agitación en el coeficiente volumétrico de transferencia de materia para la vainillina y el p-cresol

<i>Temp (K)</i>	$(K_w \cdot a)_{MMF}$	H_{MMF}	$(K_w \cdot a)_{VA}$	H_{VA}
298	0,00538	0,084	0,03763	4,166
313	0,01701	0,135	0,06754	3,442
333	0,02342	0,137	0,06718	2,855

Tabla 1. Influencia de la temperatura en los coeficientes de transferencia de masa para una interfase continua sencilla; Velocidad de agitación = 300 rpm

Finalmente, en las figuras 11 y 12 se muestran representados los datos de la evolución de concentración para ambos solutos (VA y MMF), en las dos fases involucradas en el proceso, de manera simultánea. De este modo, se representan las concentraciones experimentales y calculadas a partir del modelo matemático, así como las concentraciones en el equilibrio para la fase orgánica y la fase acuosa. Estas gráficas dan idea de las fuerzas impulsoras que provocan la transferencia de masa. Como ejemplo, se han tomado los datos de concentración a la temperatura de 313 K y 300 rpm.

Para el caso de la VA, al estar inicialmente disuelta en su totalidad en el agua, la concentración de equilibrio de la fase acuosa es cero, por lo que la fuerza impulsora, la cual puede cuantificarse como la diferencia entre la concentración de soluto en el agua y la concentración de equilibrio en dicha fase, es muy elevada en los primeros minutos, lo que provoca una rápida transferencia en los instantes iniciales. Esta transferencia se mantiene hasta que ambas concentraciones se igualan, o lo que es lo mismo, hasta que la fuerza impulsora se hace cero alcanzándose el equilibrio termodinámico entre ambas fases. Además, y corroborando lo ya demostrado a través de los valores de los coeficientes de reparto (mayores que la unidad), la VA resulta ser mucho más soluble en el agua, ya que su concentración final es mayor en dicha fase.

Para el MMF, la interpretación de la figura 12 resultaría análoga a la anterior. La gran diferencia radica en el hecho de que este soluto resulta ser mucho más soluble en el aceite, tal y como ya se había comprobado anteriormente a través de los valores de sus coeficientes de reparto (menores que la unidad). Por este motivo, la concentración de equilibrio en la fase orgánica resulta ser mucho mayor que el resto, mientras que la concentración de soluto en dicha fase es cero en el instante inicial, generándose así una elevada fuerza impulsora que favorece la rápida transferencia del MMF desde el agua hasta el aceite. Finalmente, tal y como cabía esperar, la concentración de soluto en el aceite es superior a la concentración final en el agua.

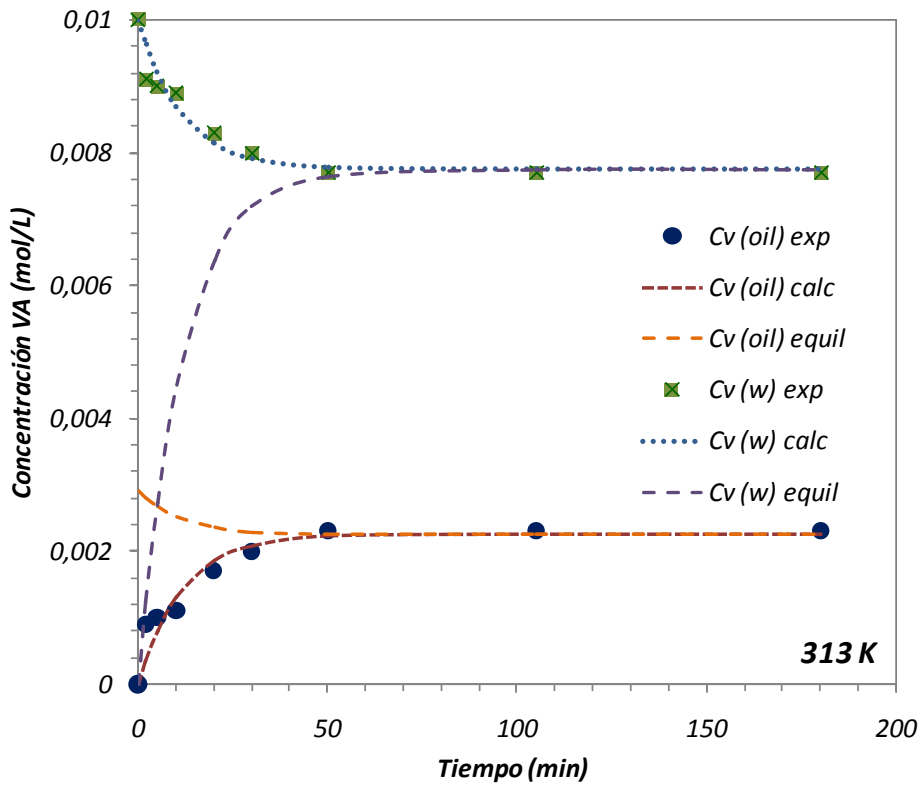


Figura 11. Evolución de la concentración de vainillina en la fase orgánica y acuosa; T = 313 K; velocidad de agitación = 300 rpm

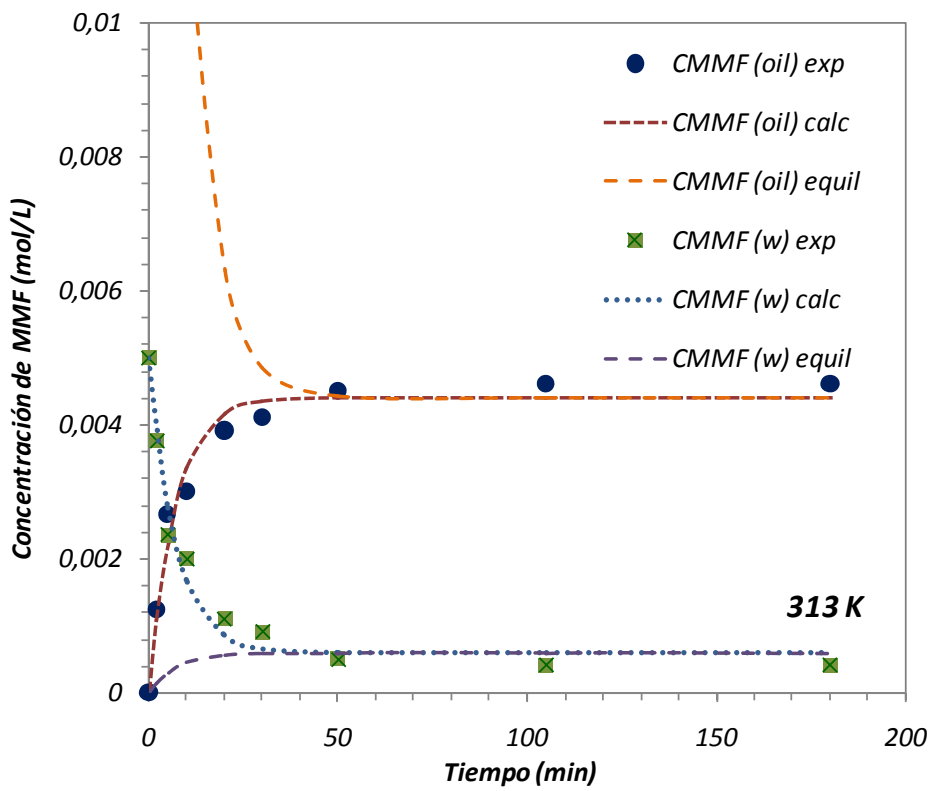


Figura 12. Evolución de la concentración de p-cresol en la fase orgánica y acuosa; T = 313 K; velocidad de agitación = 300 rpm

Los datos anteriormente representados en las figuras 5 a 12 se muestran en las tablas del anexo B.1.

3.3.2. RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EMULSIÓN ESTABLE

En este caso, deben ser tenidas en cuenta las evoluciones a lo largo del tiempo de las concentraciones de VA y MMF para todas las fases involucradas en la emulsión: agua libre y agua y aceite de la emulsión. El principal objetivo que se busca es poder comparar estos resultados con los resultados obtenidos previamente para una interfase continua sencilla, con el fin de observar si la presencia de la emulsión modifica sustancialmente los valores de los coeficientes de transferencia de materia, tal y como cabría esperar en un principio.

Como ya se ha descrito previamente (ver apartado 3.1.2.), para obtener un valor de los coeficientes de transferencia de materia experimentales entre el agua libre y las dos fases presentes en la emulsión, se ha propuesto un modelo empírico basado en ecuaciones de tipo exponencial (ecuaciones 3 – 11 y 3 – 12).

En las figuras 13 a 15 se representa la evolución de la concentración de VA y MMF a lo largo del tiempo para la fase orgánica de la emulsión (fase continua), fase acuosa de la emulsión (fase dispersa o microgotas) y para el agua libre. La evolución de estas concentraciones indica que existe transferencia de materia de la fase acuosa libre hacia la fase orgánica y acuosa de la emulsión. Además, existe transferencia de materia entre el aceite y las gotas de agua de la emulsión. En general, se puede afirmar que cada componente migra hacia la fase en la que es más soluble. Este fenómeno tiene lugar hasta que el equilibrio termodinámico es alcanzado.

En estas figuras se muestran los ajustes obtenidos para el modelo exponencial, donde el orden que minimiza el error es orden 2. Este hecho se explica porque el soluto tiene dos vías de transferencia: desde el agua libre a la emulsión y entre las fases orgánica y acuosa de la emulsión simultáneamente. Los valores de los parámetros obtenidos para la VA y el MMF se presentan en las tabla 2 y 3 respectivamente.

Los parámetros se han calculado mediante regresión no lineal maximizando el criterio de selección de modelos como función objetivo. Este criterio de selección de modelos, CSM, se define como:

$$CSM = \ln\left(\frac{SST}{SSR}\right) - \frac{2 \cdot p}{n} \quad (ec. 3 - 15)$$

Donde p representa el número de parámetros del modelo, y n el número de puntos experimentales. Los términos SSR y SST corresponden a la suma de los residuos cuadrados y de residuos cuadrados totales respectivamente, y se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$SSR = \sum (C_{A,exp} - C_{A,calc})^2 \quad ; \quad SST = \sum (C_{A,exp} - \overline{C_{A,exp}})^2 \quad (ec. 3 - 16)$$

Los valores de k_{VA1} , k_{VA2} , k_{MMF1} y k_{MMF2} corresponden a los dos fenómenos de transferencia de materia considerados en el modelo exponencial, de acuerdo al orden de ajuste que minimiza el error (orden 2).

En general, los valores obtenidos para los coeficientes de transferencia de materia para la vainillina y el p-cresol son los que cabría esperar de acuerdo a la alta solubilidad de la vainillina en agua y el p-cresol en decalina. Estos resultados muestran que la primera contribución a la transferencia de materia (i.e. k_{VA1} y k_{MMF1}) es mucho más importante que la segunda contribución. Por ejemplo, en el caso de transferencia de soluto hacia la fase aceite de la emulsión, la principal contribución puede ser atribuida a la transferencia directa desde la fase de agua libre. La segunda contribución puede ser debida a la transferencia de las nuevas gotas de agua formadas durante el proceso. En el caso de la transferencia hacia las gotas de agua de la emulsión, la principal contribución puede atribuirse a la transferencia desde el aceite de la emulsión, mientras que la segunda contribución puede ser causada por la transferencia directa por contacto directo con la fase libre de agua.

Finalmente, comparando estos valores de los parámetros de transferencia de materia con los obtenidos para el caso de una interfase continua sencilla (los cuales se presentan en la tabla 1), se puede apreciar que, a pesar de la baja velocidad de agitación en el caso de los experimentos realizados en emulsión estable, los valores de los coeficientes (principalmente k_{VA1} y k_{MMF1}) son mayores que los valores de los coeficientes para una interfase continua. Por tanto, puede concluirse que los fenómenos de transferencia de materia están favorecidos en un sistema bifásico formado por una emulsión estable. Este hecho puede explicarse debido a la alta superficie interfacial obtenida al emulsionar la mezcla bifásica agua-aceite.

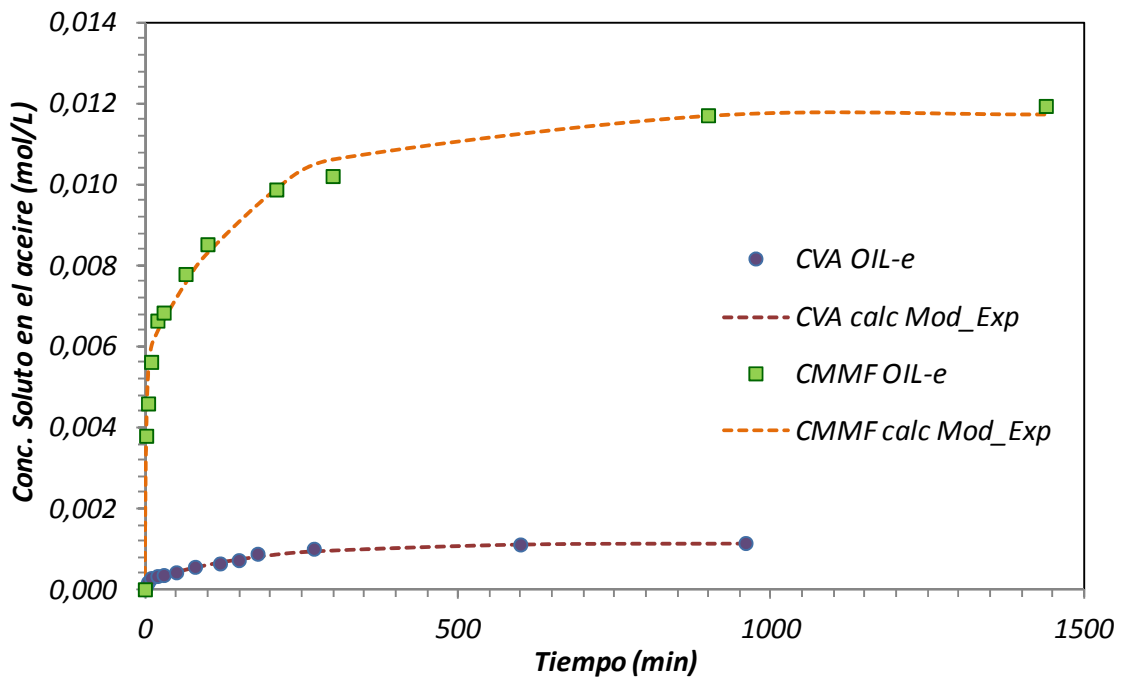


Figura 13. Evolución de la concentración de soluto (vainillina y p-cresol) en el aceite de la emulsión a lo largo del tiempo.

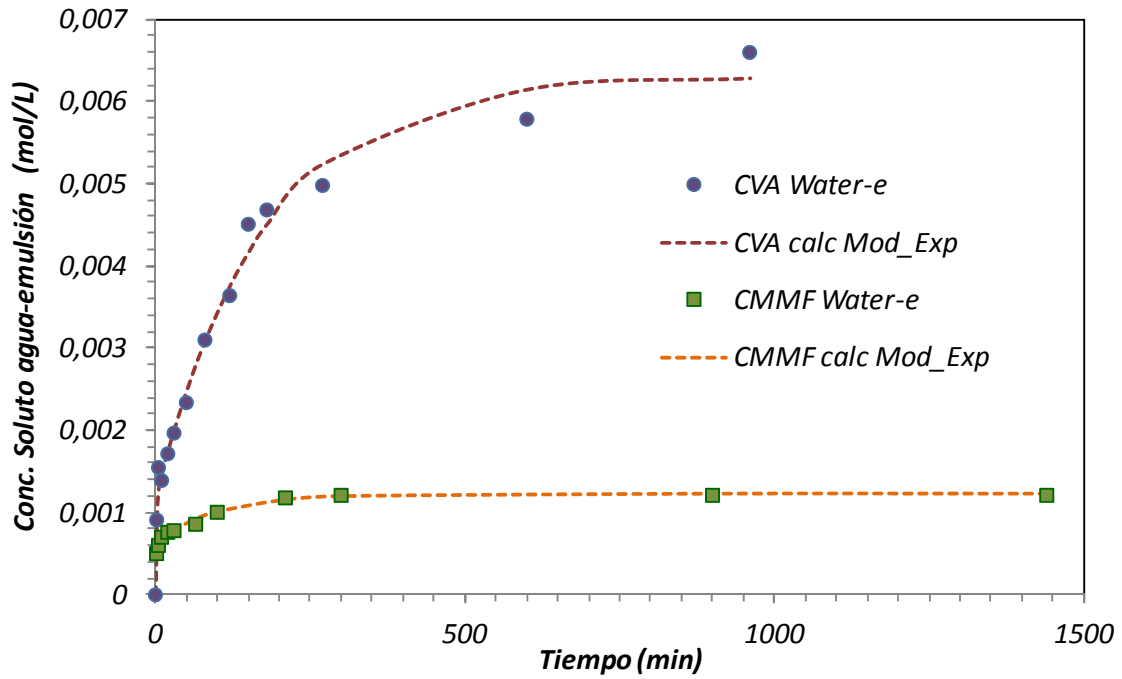


Figura 14. Evolución de la concentración de soluto (vainillina y p-cresol) en el agua de la emulsión a lo largo del tiempo.

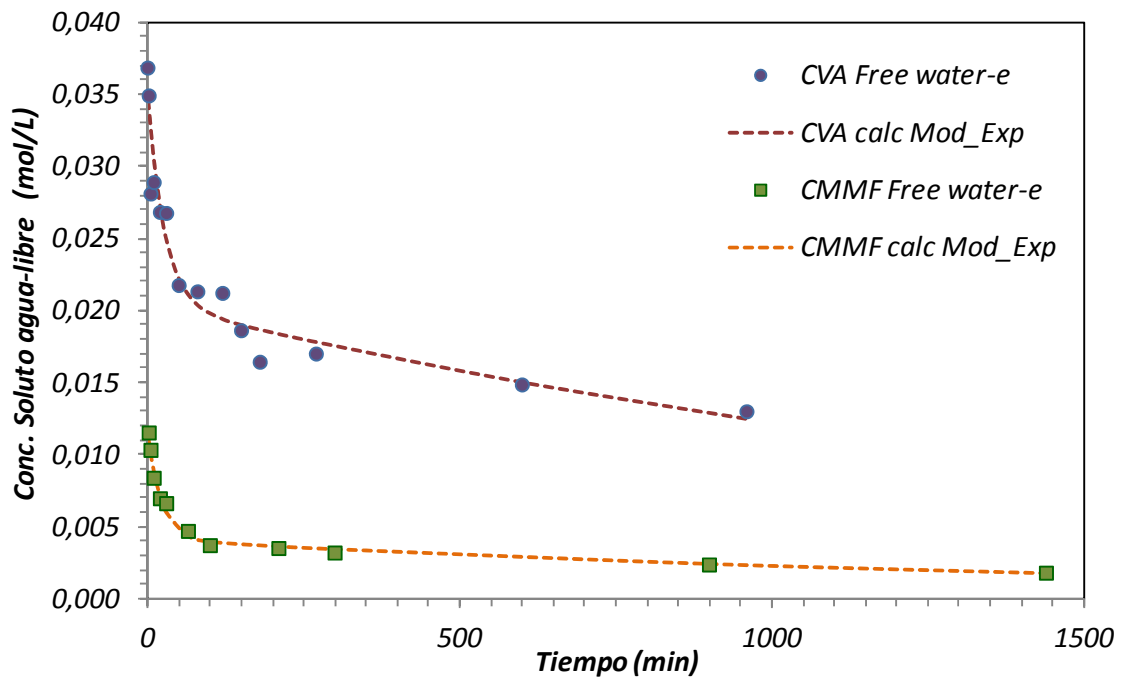


Figura 15. Evolución de la concentración de soluto (vainillina y p-cresol) en el agua libre a lo largo del tiempo.

MODELADO DE LOS FENÓMENOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Oil-Emulsión			
Modelo Exponencial			
Parámetro	valor	error estándar	% variación
Cs1 (mol/L)	0,00021	2,89E-05	14,01
Cs2 (mol/L)	0,00095	3,42E-05	3,62
k_VA 1 (min-1)	0,27	0,11	42,68
k_VA 2 (min-1)	0,0058	0,00053	9,09
R ²	0,99		
CSM	5,36		

Agua-Emulsión			
Modelo Exponencial			
Parámetro	valor	error estándar	% variación
Cs1 (mol/L)	0,0012	0,00015	12,89
Cs2 (mol/L)	0,0051	0,00022	4,23
k_VA 1 (min-1)	0,73	0,48	65,78
k_VA 2 (min-1)	0,0058	0,00063	10,76
R ²	0,99		
CSM	4,92		

Agua libre			
Modelo Exponencial			
Parámetro	valor	error estándar	% variación
Cs1 (mol/L)	0,014	0,0018	12,64
Cs2 (mol/L)	0,020	0,0014	7,10
k_VA 1 (min-1)	0,037	0,012	33,12
k_VA 2 (min-1)	0,00052	0,00018	35,46
R ²	0,94		
CSM	4,55		

Tabla 2. Resumen de parámetros obtenidos mediante el modelo exponencial para la vainillina. Velocidad de agitación = 100 rpm; temperatura = 25 °C.

Oil-Emulsión			
Modelo Exponencial			
Parámetro	valor	error estándar	% variación
Cs1 (mol/L)	0,0060	0,00036	5,91
Cs2 (mol/L)	0,0057	0,00029	4,99
k_MMF 1 (min-1)	0,42	0,076	18,33
k_MMF 2 (min-1)	0,0056	0,00090	16,07
R ²	0,99		
CSM	5,62		

Agua-Emulsión			
Modelo Exponencial			
Parámetro	valor	error estándar	% variación
Cs1 (mol/L)	0,00062	2,37E-05	3,81
Cs2 (mol/L)	0,00060	2,65E-05	4,41
k_MMF 1 (min-1)	0,74	1,23E-01	16,70
k_MMF 2 (min-1)	0,010	1,27E-03	12,66
R ²	0,995		
CSM	6,40		

Agua libre			
Modelo Exponencial			
Parámetro	valor	error estándar	% variación
Cs1 (mol/L)	0,0078	0,00037	4,72
Cs2 (mol/L)	0,0041	0,00030	7,38
k_MMF 1 (min-1)	0,045	0,0056	12,38
k_MMF 2 (min-1)	0,00061	0,00015	24,72
R ²	0,99		
CSM	5,26		

Tabla 3. Resumen de parámetros obtenidos mediante el modelo exponencial para el p-cresol. Velocidad de agitación = 100 rpm; temperatura = 25 °C.

Los datos anteriormente representados en las figuras 13 a 15 se muestran en las tablas del anexo B.2.

En resumen, el fenómeno de transferencia de materia resulta ser un factor determinante en el proceso global de reacción llevada a cabo en el seno de una emulsión estabilizada mediante nanopartículas sólidas.

Se han determinado los valores de los coeficientes de transferencia de materia y de los coeficientes de reparto entre las fases orgánica y acuosa a diferentes velocidades de agitación y temperaturas. Los modelos matemáticos desarrollados en ambos casos estudiados, interfase continua sencilla y emulsión estable, han permitido cuantificar el efecto de las dos variables de operación anteriormente citadas.

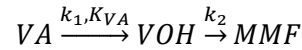
La velocidad de transferencia de materia en el sistema agua-decalina está fuertemente influenciada por la velocidad de agitación y por la temperatura. Un incremento en la velocidad de agitación facilita el transporte de materia, ya que aumenta la turbulencia y el área de contacto interfacial. Un incremento de la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas del sistema y disminuye la viscosidad de la mezcla líquida, por lo que se favorece la difusividad. Esto explica que los coeficientes volumétricos de transferencia de la vainillina y el p-cresol aumenten tanto con la temperatura como con la velocidad de agitación.

También ha podido concluirse cómo la formación de una emulsión estable incrementa notoriamente el valor de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa, debido principalmente al aumento de superficie interfacial. De este modo, aumentando el valor de los coeficientes de transferencia, cabe esperar que la velocidad de reacción mejore, como consecuencia de la temprana separación de los productos de reacción una vez se han formado.

4. CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE VAINILLINA EN EMULSIÓN ESTABLE

4.1. DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

Para el estudio de la evolución de la conversión de vainillina durante la hidrogenación de la misma, se ha asumido el siguiente esquema simplificado de reacción.



Para el desarrollo del modelo cinético se han realizado las siguientes suposiciones:

- Las reacciones ocurren solamente en el interior de la emulsión.
- La reacción de hidrogenación de vainillina sigue un modelo LHHW (Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson) [32,33], donde K_{VA} es la constante de adsorción de la vainillina, mientras que la reacción de hidrogenólisis del alcohol vainilínico se asume que es de primer orden.
- La concentración en todas las gotas de agua de la emulsión es la misma.
- La concentración en la decalina de la fase continua de la emulsión es la misma que la concentración de la decalina que se encuentra fuera de la emulsión.
- Existe transferencia de materia simultánea con la reacción química de los compuestos formados, desde el interior de las gotas de agua de la emulsión a la decalina.
- El catalizador no sufre desactivación.

En estas condiciones, los balances de materia para cada componente son los siguientes:

Balance de materia para la vainillina en las fases acuosa y orgánica

Para la fase acuosa el balance de materia se expresa como:

$$\alpha^w \cdot \frac{dC_{VA}^w}{dt} = -\frac{k_1 \cdot C_{VA}^w}{(1 + K_{VA} \cdot C_{VA}^w)} - (K_{VA}^w \cdot a) \cdot (C_{VA}^w - C_{VA}^{w,*}) \quad (ec. 4 - 17)$$

Donde el primer término se corresponde con la vainillina que desaparece por reacción para formar alcohol vainilínico, así como la cantidad de vainillina que queda adsorbida en la superficie del catalizador. El segundo término representa la vainillina que migra hacia la fase orgánica.

Para la fase orgánica el balance de materia se expresa del siguiente modo:

$$\alpha^o \cdot \frac{dC_{VA}^o}{dt} = (K_{VA}^w \cdot a) \cdot (C_{VA}^w - C_{VA}^{w,*}) = (K_{VA}^o \cdot a) \cdot (C_{VA}^{o,*} - C_{VA}^o) \quad (ec. 4 - 18)$$

$$C_{VA}^w = H_{VA} \cdot C_{VA}^{o,*} \quad ; \quad C_{VA}^{w,*} = H_{VA} \cdot C_{VA}^o \quad (ec. 4 - 19)$$

En este caso, en el balance de materia únicamente aparece el término correspondiente a la vainillina que migra hacia esta fase, puesto que como ya se ha comentado, las reacciones químicas únicamente tienen lugar en las burbujas de agua del seno de la emulsión.

Balance de materia para el alcohol vainilínico en la fase acuosa

En este caso, únicamente se tiene en cuenta el balance de materia para la fase acuosa, ya que como se ha comentado, se asume que el alcohol vainilínico es insoluble en la fase orgánica, y únicamente se genera por reacción química en el interior de las burbujas de agua. Así pues, el balance para la fase acuosa se expresa como:

$$\alpha^w \cdot \frac{dC_{VOH}^w}{dt} = \frac{k_1 \cdot C_{VA}^w}{(1 + K_{VA} \cdot C_{VA}^w)} - k_2 \cdot C_{VOH}^w \quad (ec. 4 - 20)$$

El primer sumando del balance representa la cantidad de alcohol vainilínico que se forma como consecuencia de la hidrogenación de vainillina, mientras que el segundo sumando tiene que ver con la cantidad de alcohol que desaparece vía hidrogenólisis.

Balance de materia para el p-cresol en las fases acuosa y orgánica

Para la fase acuosa el balance de materia se expresa como:

$$\alpha^w \cdot \frac{dC_{MMF}^w}{dt} = k_2 \cdot C_{VOH}^w - (K_{MMF}^w \cdot a) \cdot (C_{MMF}^w - C_{MMF}^{w,*}) \quad (ec. 4 - 21)$$

En este caso, el primer sumando de la expresión representa la cantidad de p-cresol que se forma mediante la reacción de hidrogenólisis del alcohol vainilínico, mientras que el segundo sumando cuantifica la cantidad de p-cresol que migra hacia la fase orgánica.

Para la fase orgánica el balance de materia se expresa del siguiente modo:

$$\alpha^o \cdot \frac{dC_{MMF}^o}{dt} = (K_{MMF}^w \cdot a) \cdot (C_{MMF}^w - C_{MMF}^{w,*}) = (K_{MMF}^o \cdot a) \cdot (C_{MMF}^{o,*} - C_{MMF}^o) \quad (ec. 4 - 22)$$

$$C_{MMF}^{w,*} = H_{MMF} \cdot C_{MMF}^o \quad ; \quad C_{MMF}^w = H_{MMF} \cdot C_{MMF}^{o,*} \quad (ec. 4 - 23)$$

En este caso, en el balance de materia únicamente aparece el término correspondiente al p-cresol que migra hacia esta fase orgánica, puesto que como ya se ha comentado, las reacciones químicas únicamente tienen lugar en el interior de las gotas de agua.

En todas las ecuaciones anteriores, las concentraciones se expresan y se calculan en fracciones molares.

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

El agua utilizada en todos los experimentos es agua ultrapura grado HPLC, de la marca Fisher Scientifics. El aceite utilizado es decalina anhidra (decahydronaftaleno) suministrada por Sigma Aldrich. Los reactivos utilizados son vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído), suministrada por Sigma Aldrich, y p-cresol (2-metoxi-4-metilfenol), suministrado por Alfa Aesar. La sílice hidrofóbica (Aerosil R972) utilizada como soporte del catalizador es de la marca Evonik Industries. Finalmente, las sales de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de cobre trihidratado utilizadas para la síntesis del catalizador son proporcionadas por Panreac.

Síntesis del catalizador

Los catalizadores que se han estudiado en este PFC son de Ni/SiO₂ y bimetálicos formados por Ni – Cu/SiO₂ preparados mediante el método de impregnación a humedad incipiente [33, 34]. En ambos casos se ha modificado la carga de metal activo sobre la masa total de catalizador. Concretamente se han estudiado catalizadores de Ni/SiO₂ con un 5 % en peso de níquel, y catalizadores de Ni – Cu/SiO₂ con un 5 % en peso de Ni y una relación atómica de Ni/Cu : 1/1. Una vez realizada la impregnación se ha llevado a cabo un tratamiento de secado a 70 °C durante 1 hora en estufa y posterior calcinado en aire a 600 °C durante 3 horas en mufla. Para una descripción más detallada de la preparación de los catalizadores ver anexo C.

Preparación de las emulsiones y reacción de hidrogenación de vainillina

En primer lugar debe de llevarse a cabo la activación de las nanopartículas de catalizador. Dado que el metal activo se deposita sobre las paredes de los poros del soporte en su forma oxidada, se hace necesaria llevar a cabo una etapa de pre-reducción mediante una corriente de H₂. La etapa de activación del catalizador se ha llevado a cabo en una termobalanza, donde las condiciones reductoras son las que se detallan a continuación:

- Rampa de temperatura de 10 °C/min durante 50 min hasta alcanzar los 500 °C
 - Caudal de 300 ml/min de N₂
- Se mantiene una temperatura de 500 °C durante 1 hora (etapa de reducción)
 - Caudal de 150 ml/min de H₂ y 150 ml/min de N₂
- Se baja la temperatura de la termobalanza hasta temperatura ambiente
 - Caudal de 300 ml/min de N₂ para evitar la oxidación del catalizador

Las nanopartículas catalíticas pre-reducidas son dispersadas en 30 ml de una mezcla de agua y decalina (ratio aceite/agua = 1). La masa de partículas adicionada de 60 mg es estimada siguiendo las mismas pautas que se han tenido en cuenta a la hora de determinar la masa de sílice hidrofóbica adicionada en los experimentos de transferencia de materia (ver apartado 3.2.).

La mezcla líquida más las partículas catalíticas se introducen en un sonicador durante 30 minutos a una amplitud del 20 % sin pulsos (Ultrasonic Processors 750 W). Inmediatamente después de la sonicación, la emulsión, junto con un agitador magnético, se introduce en la vasija de PTFE del reactor y se estabiliza durante 24 horas (ver apartado 3.2.) en atmósfera inerte de N₂ a 1 – 2 bar para evitar una posible oxidación del catalizador y su consiguiente desactivación.

Después de la estabilización, se purga el reactor, se introduce H₂ en el interior del mismo hasta alcanzar una presión de 3 bar y se lleva la temperatura hasta los 100 °C en un periodo de 1 hora. El principal objetivo de esta etapa es llevar a cabo una segunda reducción del catalizador. De este modo se asegura la correcta activación, ya que es probable que durante la descarga del catalizador pre-reducido, así como durante la preparación de la emulsión, parte del metal precursor hubiese podido oxidarse.

Una vez realizada la segunda reducción se purga el reactor con N₂ y se reduce la presión a 1 bar. Posteriormente se abre la válvula que permite el paso de la disolución de reactivo, 10 ml

de vainillina 0.01 M, hasta el interior del reactor. Como el interior del reactor está a 1 bar de presión, y la línea de gas (N_2) en la que se encuentra la disolución de reactivo se encuentra a unos 5 bar, esta diferencia de presión asegura el correcto vertido del reactivo a la mezcla reaccionante (emulsión).

Posteriormente, una vez la temperatura se ha restablecido en 100 °C (durante la purga con N_2 y la inyección de reactivo la temperatura llega a descender unos 10 – 15 °C) se vuelve a purgar el reactor, esta vez con H_2 , ya que constituye el gas de reacción, y se lleva la presión hasta los 15 bar. El tiempo de reacción variará de un experimento a otro. De este modo, se consigue saber la conversión a diferentes tiempos. Finalizado este periodo, para interrumpir la reacción se baja rápidamente la temperatura y la atmósfera de H_2 es remplazada por una corriente de N_2 a 4 bar.

Una vez extraída la mezcla de reacción se dispone de tres fases: fase acuosa libre, emulsión y fase orgánica libre. Para romper la emulsión se filtran los 40 ml de producto (30 ml de emulsión + 10 ml de disolución de reactivo) a través de un filtro de nylon de 5 μm . Una vez realizado este paso, se tiene una mezcla bifásica agua-decalina con una interfase continua. Se toman dos muestras con la ayuda de una jeringuilla, una de la fase acuosa y otra de la fase orgánica, y se filtran nuevamente mediante un filtro de teflón de 0,22 μm para eliminar los restos de partículas de catalizador que no hubiesen sido eliminados tras la primera filtración. Finalmente, las muestras tomadas se analizan mediante un GC – FID (GC Agilent 7890A) equipado con una columna capilar de polietilenglicol (HP – INNOWAX) de 60 m x 0.32 mm x 0.25 μm nominales de Hewlett Packard (ver anexo A).

Sistema experimental

La reacción de hidrogenación de vainillina se lleva a cabo en un reactor a presión modelo Berghof BR-100 (ver fotografía 7).



Fotografía 7. Reactor de alta presión modelo Berghof BR-100

El reactor consta de una vasija de PTFE con un volumen de 150 ml, la cual a su vez va inserta en otra vasija de acero inoxidable SS 316TI de 190 ml. La función de la primera vasija, es proteger a la segunda de posibles problemas de corrosión. Ambas vasijas quedan insertas en el seno de una manta calefactora encargada de proporcionar la temperatura adecuada para

llevar a cabo la reacción. La tapa del reactor es de acero inoxidable, y lleva un revestimiento de 3,7 mm de PTFE para protegerla igualmente de la corrosión. El perfecto sellado del reactor se consigue gracias a un sistema de bloqueo mediante una brida cónica y una junta tórica de PTFE.

En la tapa del reactor se encuentran ubicados diferentes accesorios encargados del control de las diferentes variables de operación, así como los accesorios encargados de la inyección de gases y líquidos.

Uno de los accesorios que se pueden encontrar en la tapa, es una sonda de presión eléctrica, una válvula de gas para despresurizar el reactor, así como un disco de ruptura que protege el equipo frente a excesos de presión que se pudiesen ocasionar de manera accidental.

La temperatura interna del reactor se mide continuamente con la ayuda de una sonda de temperatura. Esta sonda va inserta en un tubo de acero inoxidable con una camisa de PFA.

Otro de los accesorios dispuesto en la tapa del reactor permite la entrada de gas al interior del mismo. En este caso, a través de dicha entrada se permite la entrada de H_2 o N_2 , en función de la etapa en que se encuentre el experimento. El paso de uno u otro gas se controla a través de dos líneas independientes y sus correspondientes juegos de llaves auxiliares. Existe otra entrada de gas que, únicamente permite el paso de N_2 al interior del reactor, a través de la cual se va a inyectar la disolución de reactivo.

La admisión de N_2 se ha realizado desde el sistema general de distribución del laboratorio. El H_2 se ha obtenido directamente de una botella con una pureza de 99.98% de la marca LINDE. El hecho de suministrar el H_2 a través de una botella y no de la línea general es debido a la alta presión requerida en el interior del reactor durante la etapa de hidrogenación, ya que la línea general sólo es capaz de suministrar 4 – 5 bar.

Para alcanzar las presiones de consigna en el reactor, se dispone de dos electroválvulas accionadas por aire comprimido. Una de las electroválvulas es la encargada de presurizar, mientras que la otra se encarga de reducir la presión en el reactor cuando así se requiera.

El sistema de agitación empleado consta de un agitador magnético de barras, puesto que como se trabaja con un volumen pequeño, con este sistema es más que suficiente para alcanzar una mezcla adecuada del líquido reaccionante.

El sistema de calefacción del reactor se realiza por medio de una placa calefactora de laboratorio, que a su vez transmite el calor a una manta o chaqueta calefactora que envuelve a la vasija de acero inoxidable. El modelo del sistema de calefacción es un Berghof BLH-800. El bloque de calefacción o manta permite que el reactor se caliente de manera eficiente hasta alcanzar la temperatura de consigna sin que exista un exceso de calor radiante. Estas mantas o chaquetas termostáticas no poseen elementos activos de calentamiento. La manta está constituida en su interior por un conjunto de tubos de acero inoxidable que se calientan por medio de un líquido que circula por su interior y es el encargado de transmitir el calor de la placa.

El control de temperatura se realiza mediante un controlador, modelo BTC-3000. El controlador de temperatura se regula a través de un software específico, en el que los programas de calentamiento del reactor se pueden programar y ajustar a los requerimientos de la reacción en cuestión. El software es capaz de programar hasta seis etapas de calentamiento y enfriamiento, en las que se incluyen rampa de temperatura, tiempo de espera y temperatura. Los parámetros del controlador PID pueden ser programados libremente. La progresión de la temperatura en el interior del reactor en función del tiempo puede ser visualizada gráficamente en la pantalla del ordenador.

En la figura 16 puede verse un esquema simplificado del reactor a presión en el que se incluyen las canalizaciones de las diferentes líneas de gas.

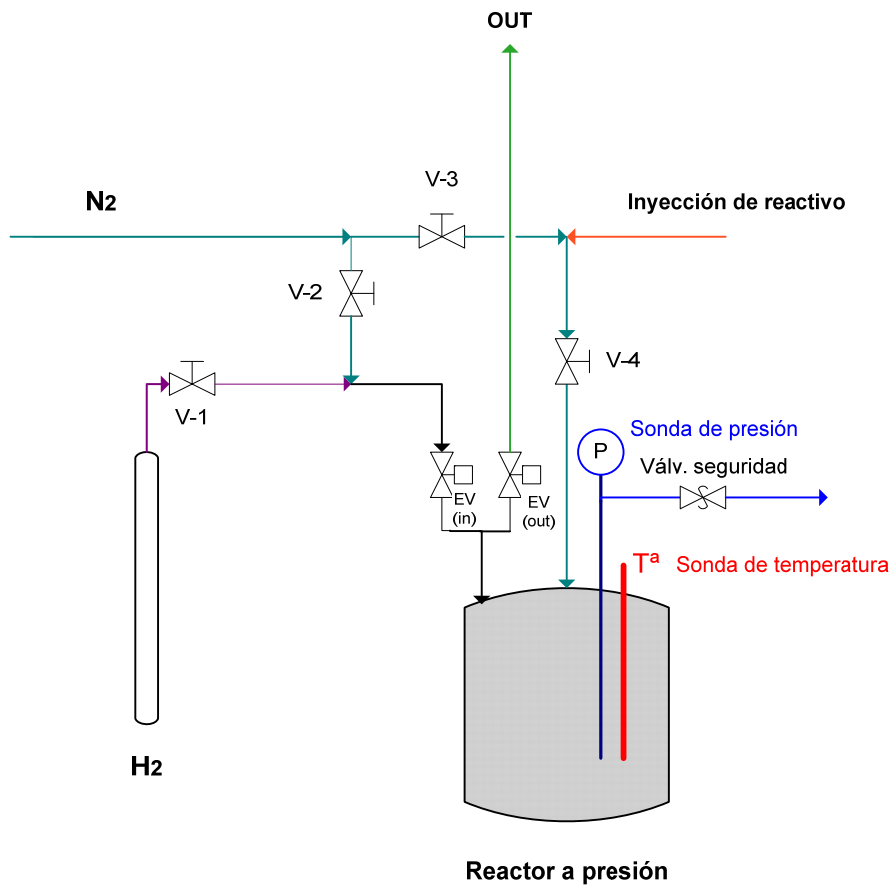


Figura 16. Esquema simplificado del reactor a presión

4.3. RESULTADOS OBTENIDOS

Se han realizado cuatro series de experimentos, en las que cada vez se ha modificado un parámetro de reacción, como ha sido el catalizador utilizado (metal activo y carga del mismo) y la velocidad de agitación. De este modo, se han estudiado dos catalizadores distintos, un catalizador de Ni soportado sobre sílice hidrofóbica con una carga de un 5 % en peso de Ni, y un catalizador bimetalico de Ni – Cu soportado igualmente sobre sílice hidrofóbica, con una carga del 5 % en peso de Ni y una relación atómica Ni/Cu : 1/1. Para cada uno de estos dos catalizadores, la reacción de hidrogenación se ha llevado a cabo a una velocidad de agitación de 100 y 600 rpm.

CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE VAINILLINA EN EMULSIÓN ESTABLE

En cada una de las cuatro series de experimentos se han realizado varias experiencias a diferentes tiempos de reacción para la obtención de los datos de conversión y rendimiento en diferentes puntos temporales, para así poder obtener cada una de las curvas a partir de las cuales se han determinado los coeficientes cinéticos.

En la tabla 4 se detallan las condiciones de operación utilizadas en cada uno de las experiencias realizadas dentro de cada serie.

<i>Serie</i>	<i>Fase</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Velocidad de agitación (rpm)</i>	<i>Tiempo de reacción (min)</i>
Serie 1	Emulsión	Ni (5 %)/SiO ₂	100 rpm	15
				35
				45
				60
				120
				180
Serie 2	Emulsión	Ni (5 %)/Cu (5,4 %)/SiO ₂	100 rpm	15
				30
				45
				60
				80
				180
Serie 3	Emulsión	Ni (5 %)/SiO ₂	600 rpm	15
				30
				45
				60
				120
				180
Serie 4	Emulsión	Ni (5 %)/Cu (5,4 %)/SiO ₂	600 rpm	15
				30
				45
				60
				120
				180

Tabla 4. Resumen de los experimentos realizados para el modelado cinético

Los resultados generales obtenidos para las cuatro series de experimentos se presentan en las figuras 17-24 y la tabla 5. A la temperatura de 100 °C, a la cual se han llevado a cabo todos los experimentos, solamente tiene lugar la reacción de hidrogenación de la vainillina para formar alcohol vainilínico a tiempos cortos de reacción, mientras que para tiempos mayores se produce la hidrogenólisis de dicho alcohol para generar p-cresol.

En las figuras 17-24 se muestra la evolución de la concentración (fracción molar) de las tres especies que aparecen en el sistema de reacción (VA, VOH y MMF) para cada una de las cuatro series de experimentos. Así, se presenta para cada tanda una primera gráfica con la evolución de la concentración total (fase acuosa + fase orgánica) y una segunda gráfica con la evolución de la concentración en la fase acuosa y la evolución de la concentración en la fase orgánica de manera simultánea.

Como puede corroborarse, el modelo cinético aplicado (ec. 4 – 17 a 4 – 23) se ajusta de manera precisa a los datos experimentales para cualquiera de las cuatro series estudiadas. El modelo matemático empleado integra los fenómenos de transferencia de materia, junto con las reacciones químicas que tienen lugar en las gotas de agua de la emulsión, dando como resultado un modelo que reproduce de forma fidedigna los hechos observados

experimentalmente. En la tabla 5 se presentan los coeficientes cinéticos, coeficientes volumétricos de transferencia de masa y las constantes de reparto, todos ellos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales. El cálculo previo de los coeficientes de transferencia y de reparto, realizado en la primera parte del presente PFC, ha permitido llevar a cabo un ajuste mucho más realista de los parámetros cinéticos (k_1 , K_{VA} y k_2).

Como se comprueba para las cuatro series analizadas, la concentración de VA total sufre una caída progresiva debido al consumo por reacción para formar VOH, por lo que la concentración de éste último va en aumento. La concentración de la VA en la fase acuosa sufre una disminución aproximadamente constante, pero no ocurre lo mismo en la fase orgánica. Esto se explica debido a que inicialmente toda la VA se encuentra disuelta en el agua, y conforme avanza el tiempo parte de esta VA migra hacia la decalina de la emulsión. Por este motivo, se observa un ligero incremento de la VA en la decalina para tiempos cortos de reacción, pero una vez alcanzado el equilibrio termodinámico, la VA en esta última fase también disminuye como consecuencia del consumo por reacción.

La concentración de MMF va aumentando conforme avanza el tiempo debido a la hidrogenólisis del alcohol. Este aumento es más pronunciado para tiempos medios y altos, cuando la cantidad de alcohol ya resulta considerable. Para tiempos bajos y medios, la concentración de MMF en la fase acuosa resulta ser mayor en comparación con la fase orgánica, ya que se todas las reacciones tienen lugar en el interior de las gotas de agua, pero conforme avanza el tiempo, y se va produciendo la transferencia de materia hacia la decalina, la concentración de MMF en ésta va creciendo más en relación a lo que crece en el agua, resultando para tiempos altos, mayor la concentración del MMF en la fase orgánica, tal y como cabía esperar, pues ya se ha comprobado que este producto resulta ser más soluble en esta última fase.

Otro hecho que resulta importante destacar, es que la concentración final de VOH es considerablemente mayor que la concentración final de MMF. Si se tiene en cuenta que este proceso está encaminado al refinado de productos procedentes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica para su aplicación como bio-combustibles, resulta mucho más interesante la obtención de MMF frente al VOH. No obstante, la obtención mayoritaria de VOH no resulta en absoluto contraproducente desde un punto de vista económico, ya que el VOH resulta ser un reactivo de alto valor añadido en la industria de la química fina y en la síntesis de moléculas biológicamente activas.

CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE VAINILLINA EN EMULSIÓN ESTABLE

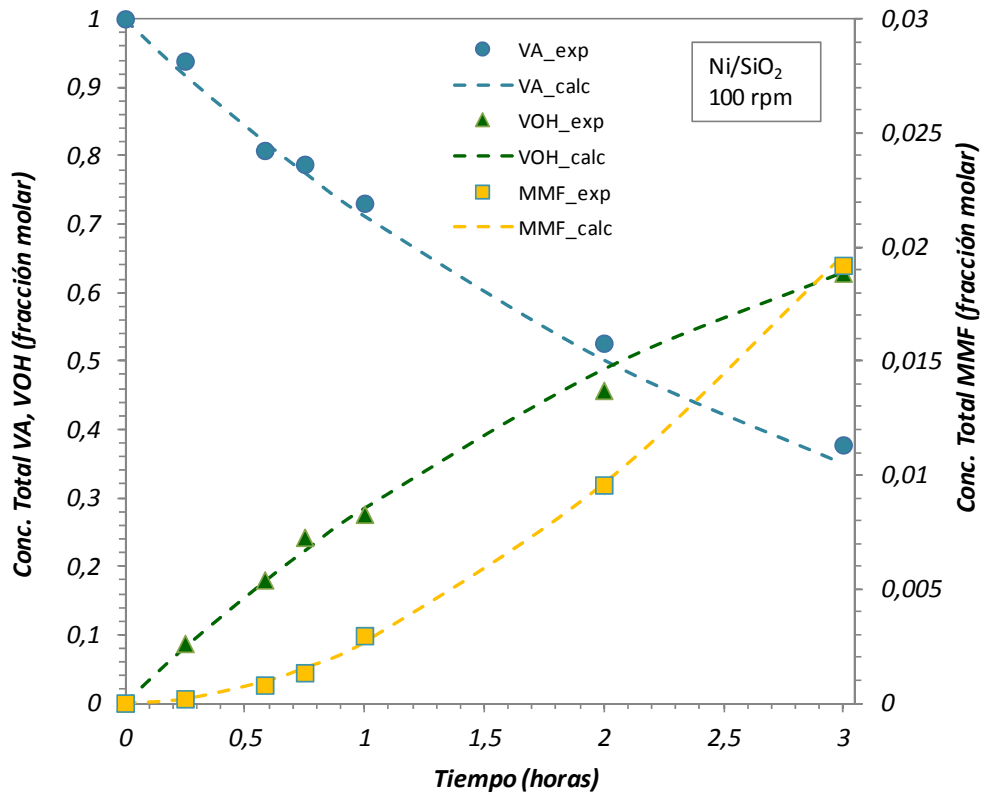


Fig. 17. Evolución de la concentración total a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/SiO₂; velocidad de agitación 100 rpm.

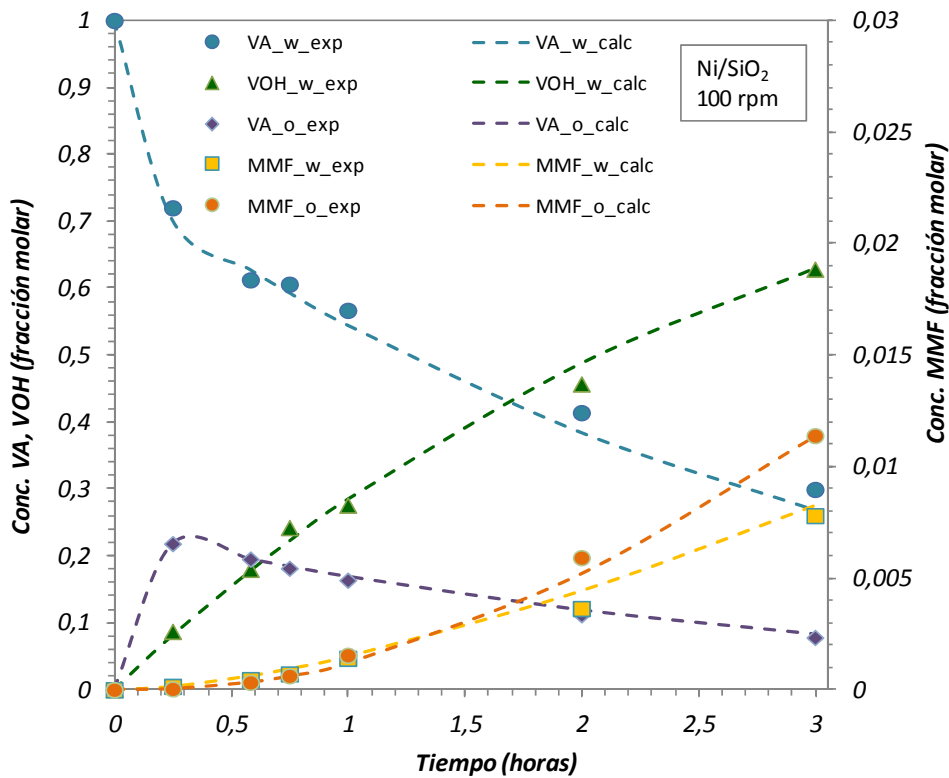


Fig. 18. Evolución de la concentración en fase orgánica y en fase acuosa a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/SiO₂; velocidad de agitación 100 rpm.

CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE VAINILLINA EN EMULSIÓN ESTABLE

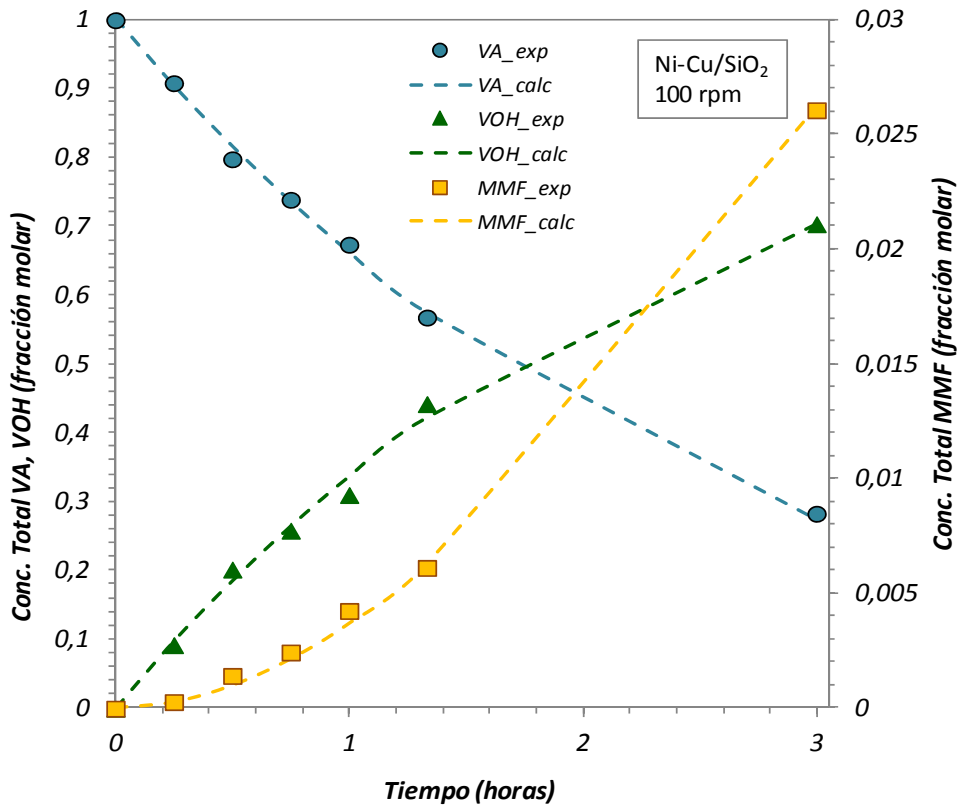


Fig. 19. Evolución de la concentración total a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO₂; velocidad de agitación 100 rpm.

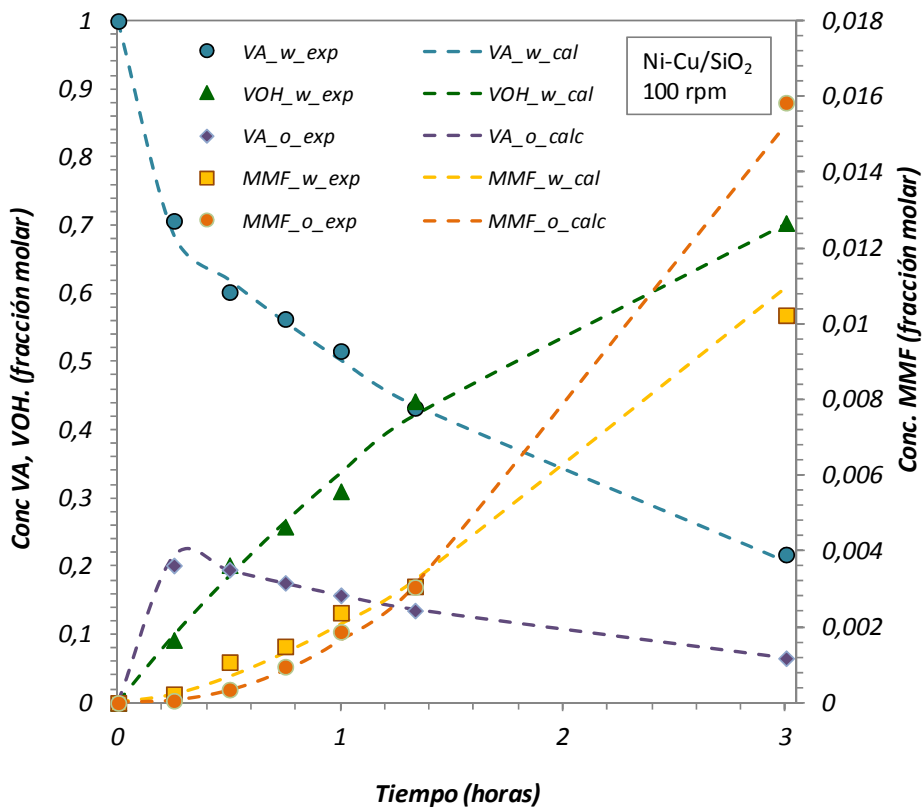


Fig. 20. Evolución de la concentración en fase orgánica y en fase acuosa a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO₂; velocidad de agitación 100 rpm.

CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE VAINILLINA EN EMULSIÓN ESTABLE

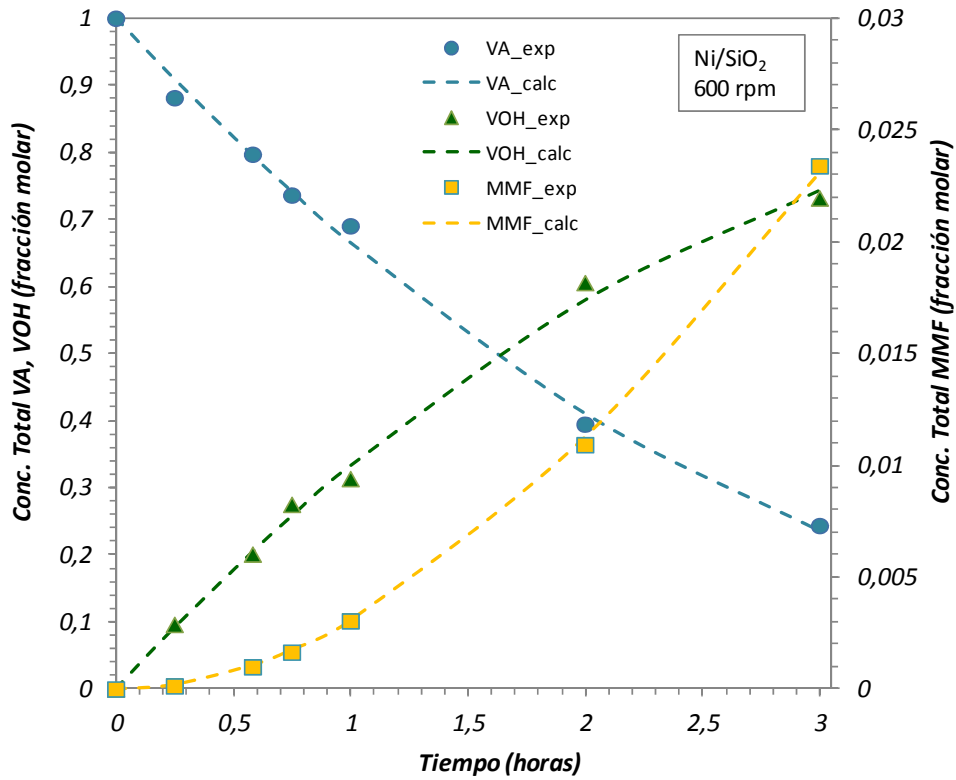


Fig. 21. Evolución de la concentración total a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/SiO₂; velocidad de agitación 600 rpm.

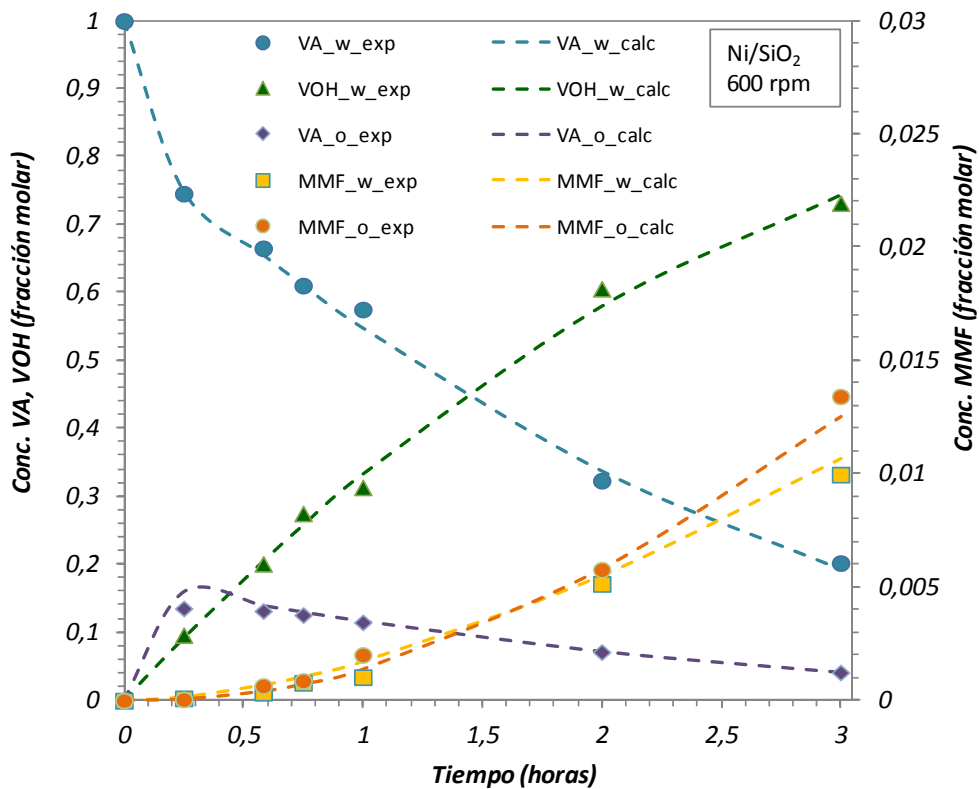


Fig. 22. Evolución de la concentración en fase orgánica y en fase acuosa a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/SiO₂; velocidad de agitación 600 rpm.

CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE VAINILLINA EN EMULSIÓN ESTABLE

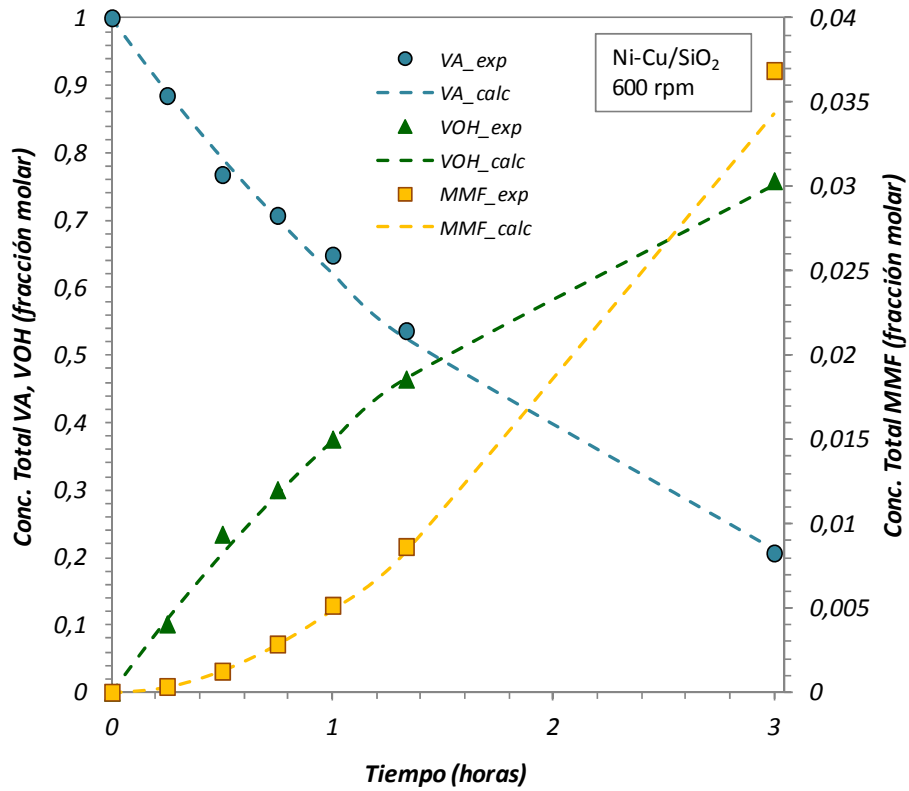


Fig. 23. Evolución de la concentración total a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO₂; velocidad de agitación 600 rpm.

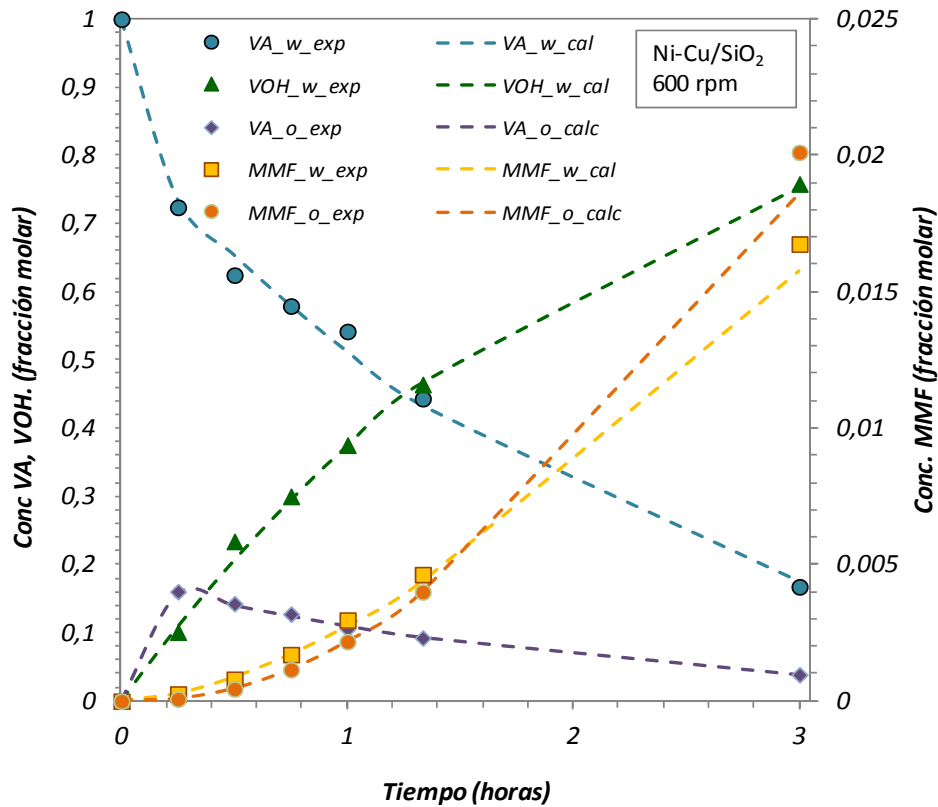


Fig. 24. Evolución de la concentración en fase orgánica y en fase acuosa a lo largo del tiempo; catalizador Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO₂; velocidad de agitación 600 rpm.

CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE VAINILLINA EN EMULSIÓN ESTABLE

Catalizador	rpm	$k_{VA} \cdot a_w (h^{-1})$	$k_{MMF} \cdot a_w (h^{-1})$	H_{VA}	H_{MMF}	$k_1 (h^{-1})$	$K_{VA} (adim.)$	$k_2 (h^{-1})$
Ni(5%)/SiO ₂	100	9,45	3,078	3,24	0,52	0,51	0,23	0,018
Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO ₂	100	9,45	3,078	3,24	0,52	0,64	0,28	0,021
Ni(5%)/SiO ₂	600	11,16	3,89	4,74	0,70	0,88	1,15	0,018
Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO ₂	600	15,16	3,89	4,74	0,70	0,74	0,44	0,025

Tabla 5. Resumen de los valores de los coeficientes cinéticos, coeficientes volumétricos de transferencia de masa y constantes de reparto; T = 100 °C.

Finalmente, en las figuras 25-27, se muestra la evolución de la conversión de VA y la evolución del rendimiento de VOH y MMF para las cuatro series de experimentos realizadas, con el fin de poder comparar todas las series y poder determinar cuáles son las condiciones óptimas de reacción en cuanto a las variables de operación se refiere: catalizador y velocidad de agitación. De este modo se puede ver en la figura 25 que la mayor conversión se alcanza con el catalizador bimetalico de Ni – Cu y con una velocidad de agitación de 600 rpm (conv. VA = 79 %), seguido del catalizador de Cu y las mismas revoluciones (conv. VA = 76 %). Por otra parte, las condiciones de reacción menos favorables son la utilización de catalizador de Cu y una velocidad de agitación de 100 rpm (conv. VA = 62 %). Este hecho resulta lógico, pues como ya se ha visto en la primera parte de este PFC, una mayor velocidad de agitación aumenta el área de transferencia de materia y la turbulencia de la mezcla, favoreciendo la pronta separación de los compuestos formados, y por consiguiente, favoreciendo el avance de la reacción. El catalizador empleado también resulta ser un factor importante. De este modo se comprueba, que a una misma velocidad de agitación, el catalizador bimetalico permite alcanzar mayores valores de conversión de VA.

En las figuras 26 y 27, donde se representa la dependencia del rendimiento con respecto a la conversión de VA para el MMF y VOH respectivamente, se ve como el rendimiento alcanzado por el alcohol vainilínico es significativamente mayor que el rendimiento alcanzado para el p-cresol, independientemente del catalizador empleado y la velocidad de agitación.

Para maximizar el rendimiento de MMF, la mejor opción es la utilización del catalizador bimetalico de Ni – Cu con una velocidad de agitación de 600 rpm, seguida de la utilización del mismo catalizador pero a 100 rpm. Por tanto, al contrario que ocurría con la conversión, el factor que resulta ser determinante a la hora de maximizar el rendimiento del p-cresol es el catalizador utilizado. Por otro lado, a igualdad de catalizador, el rendimiento se ve favorecido mediante altas velocidades de agitación.

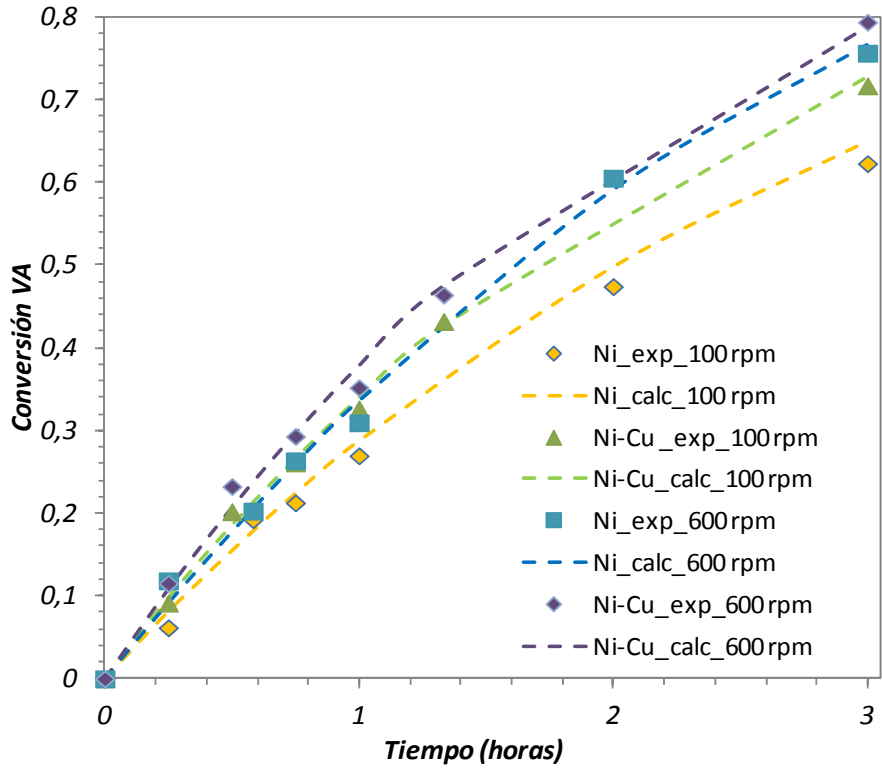


Fig. 25. Conversión de vainillina frente al tiempo.

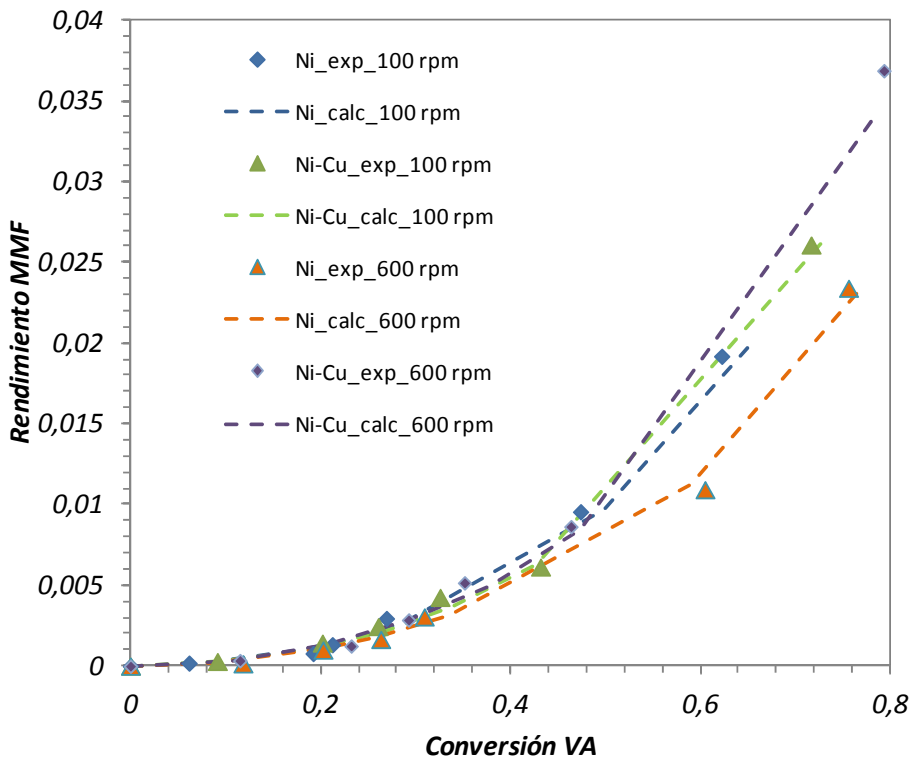


Fig. 26. Rendimiento de p-cresol frente a la conversión de vainillina

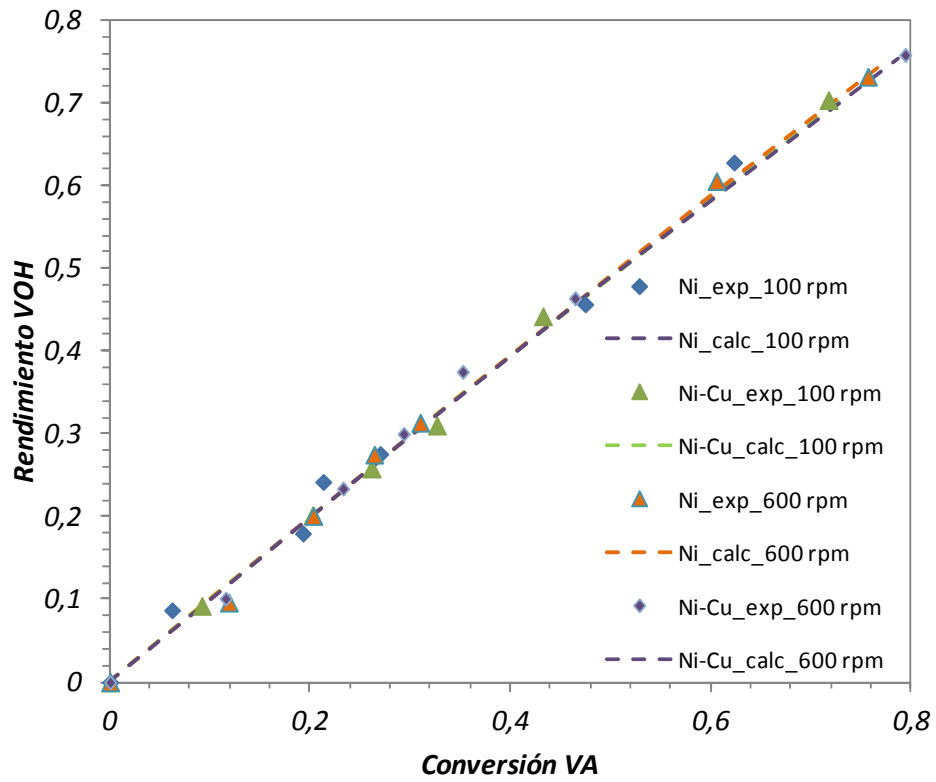


Fig. 27. Rendimiento de alcohol vainílico frente a la conversión de vainillina

Los datos anteriormente representados en las figuras 17 a 27 se muestran en las tablas del anexo D.

5. CONCLUSIONES

En resumen, los fenómenos de transferencia de materia suponen un factor determinante en el comportamiento global de las reacciones llevadas a cabo en el seno de una emulsión estabilizada por partículas sólidas catalíticas del tipo Me/soporte, las cuales se localizan en la interfase.

El estudio de transferencia de materia realizado, ha confirmado que la emulsificación de una mezcla bifásica favorece la transferencia de los reactivos, en comparación con el caso de una interfase continua sencilla (i.e. sin la formación de una emulsión estable). Así mismo, tanto la velocidad de agitación como la temperatura resultan ser dos parámetros clave a la hora de optimizar el fenómeno de transferencia, obteniéndose mejores resultados a altas velocidades de agitación y temperatura. Un incremento en la velocidad de agitación facilita el transporte de las moléculas de soluto a través de la interfase, debido a la mayor turbulencia y superficie interfacial generada. Por otro lado, un aumento de la temperatura supone un incremento de la energía cinética de las moléculas del sistema y una disminución de la viscosidad de la mezcla líquida, favoreciendo la difusividad de las mismas en la fase líquida.

El modelo matemático desarrollado para el estudio de la reacción de hidrogenación de vainillina en una emulsión estable, tiene en cuenta los dos fenómenos principales que se dan en este sistema: la transferencia de materia y la reacción química simultánea. Este modelo ajusta satisfactoriamente la evolución de la concentración de cada uno de los compuestos estudiados (vainillina, alcohol vainilínico y p-cresol) en ambas fases, y permite obtener los datos cinéticos de reacciones catalíticas similares para todas las condiciones de operación estudiadas.

Además, se ha tratado de identificar cuáles son algunas de las condiciones de operación más favorables a la hora de optimizar el proceso global, maximizando los productos de interés. Para ello se ha variado tanto el catalizador empleado, como la velocidad de agitación y los tiempos de reacción. Esta última variable se ha modificado con el fin de obtener datos de concentración de cada una de las especies involucradas en el proceso a diferentes tiempos para, posteriormente, obtener las curvas cinéticas que han permitido calcular los coeficientes cinéticos del modelo.

Se han empleado un catalizador de Ni soportado sobre sílice hidrofóbica con una carga metálica de 5 % en peso, y un catalizador bimetálico de Ni-Cu soportado igualmente sobre sílice hidrofóbica con una carga metálica del 5 % en peso de Ni y una relación atómica Ni/Cu : 1/1. El hecho de utilizar este tipo de metales activos se debe a la posibilidad de poder reemplazar metales como el Pt o el Pd, de los cuales ya se ha comprobado su eficacia en estudios anteriores, pero que resultan ser considerablemente más caros. En cuanto a la velocidad de agitación se han estudiado dos velocidades, 100 y 600 rpm, las cuales cubren el rango de operación en el cual se permite la formación de una emulsión estable.

Como resultados principales se ha observado como la conversión final de vainillina se ve maximizada al trabajar a altas revoluciones, mejorándose todavía más mediante el empleo del catalizador bimetálico de Ni-Cu.

En cuanto a las condiciones que favorecen el rendimiento del p-cresol, éstas resultan ser la utilización del catalizador bimetálico de Ni – Cu con una velocidad de agitación de 600 rpm, seguido de la utilización del mismo catalizador a 100 rpm. Por tanto, puede afirmarse que el parámetro más influyente en relación al rendimiento resulta ser la composición del catalizador empleado. Además, el rendimiento se ve mejorado al trabajar con velocidades de agitación altas.

La hidrogenación de vainillina es un ejemplo de las reacciones de refinado de productos procedentes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica, los cuales van a ser utilizados como bio-combustibles. Desde este punto de vista, el producto de interés, cuyo rendimiento debería de maximizarse, es el p-cresol. No obstante, en las condiciones de operación estudiadas, el alcohol vainilínico consigue alcanzar rendimientos notablemente superiores, independientemente del catalizador empleado y de la velocidad de agitación. Sin embargo, este hecho no resulta ser un problema, puesto que a pesar de tener menor interés en cuanto a su aplicación como bio-combustible, posee un alto valor añadido como reactivo de síntesis en la industria de la química fina y en la síntesis de moléculas biológicamente activas.

6. PROPUESTAS DE FUTURO

En el presente PFC se han evaluado diferentes parámetros que influyen de manera significativa en la cinética de la reacción de hidrogenación de vainillina. Tales parámetros han sido el tipo de metal catalíticamente activo y la carga total del mismo sobre el sólido soporte, la velocidad de agitación y los tiempos de reacción.

Como propuestas de futuro para posibles mejoras del sistema de reacción nanohíbrido-emulsión en reactores semi-continuos de mezcla perfecta para reacciones test de refinado de bio-oil se propone lo siguiente:

- Realizar el estudio de nuevos metales con actividad catalítica, variando la carga de éstos sobre el nanohíbrido para optimizar la actividad del catalizador.
- Realizar el crecimiento de nanofibras y nanotubos de carbono para la obtención de nuevos nanohíbridos más complejos del tipo Me/MNC/soporte, así como la elección de las condiciones óptimas de crecimiento de estos NTC's y NFC's. Mediante la adecuada selección de las condiciones de preparación del catalizador y de operación durante el crecimiento de los NTC's y/o NFC's (MNC's), se pueden modular la hidrofobicidad y la capacidad de adsorción de los nanohíbridos Me/MNC/soporte, cambiando las propiedades tanto de los MNC's (con más o menos defectos), como del soporte (ácido o básico).
- Estudio del tipo y grado de funcionalización del material nanocarbonoso obtenido.
- Estudio de las propiedades emulsionantes de los sólidos nanohíbridos del tipo Me/NTC/soporte.
- Estudio de nuevos soportes para los sólidos nanohíbridos.
- Estudio de la actividad, selectividad y estabilidad de los nanohíbridos Me/NTC/Soporte en otras reacciones test para el refinado de bio-oil en reactores semi-continuos de mezcla perfecta, similares a las estudiadas en el presente PFC.

7. NOMENCLATURA

VA: vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído)

VOH: alcohol vainilínico (3-metoxi-4-hydroxibenzil alcohol)

MMF: p-cresol (2-metoxi-4-metilfenol)

DMF: guayacol (2-metoxifenol)

K_A^w : coeficiente global de transferencia de materia en la fase acuosa (m/min)

K_A^o : coeficiente global de transferencia de materia en la fase orgánica (m/min)

C_A^w : concentración de soluto en la fase acuosa (mol/l ó fracción molar)

C_A^o : concentración de soluto en la fase orgánica (mol/l ó fracción molar)

C_A^{w*} : límite de saturación de soluto en la fase acuosa (mol/l ó fracción molar)

C_A^{o*} : límite de saturación de soluto en la fase orgánica (mol/l ó fracción molar)

a: área interfacial 1/m

$K_A^w \cdot a$: coeficiente volumétrico de transferencia de materia referido a la fase acuosa (min^{-1} ó horas^{-1})

$K_A^o \cdot a$: coeficiente volumétrico de transferencia de materia referido a la fase orgánica (min^{-1} ó horas^{-1})

H_A : Coeficiente de reparto del soluto A entre las dos fases

CSM: criterio de selección de modelos

k_1 : constante cinética para la reacción de hidrogenación de la vainillina (horas^{-1})

K_{VA} : constante de adsorción de vainillina sobre la superficie del catalizador (adimensional)

k_2 : constante cinética para la reacción de hidrogenólisis del alcohol vainilínico (horas^{-1})

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Q. Zhou, F. Gu, C. Li. "Self-organized NiO architectures: Synthesis and catalytic properties for growth of carbon nanotubes". *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 358–363.
- [2] H. Y. Wang and A. C. Lua. "Development of metallic nickel nano-particle catalyst for the decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibres". *The Journal of Physical Chemistry* (2012).
- [3] M.P. Dudukovic, F. Larachi, and P. L. Mills. "Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends". *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 44, 123 (2002).
- [4] Ch.M. and J. Am. "Phase – Transfer Catalysis Heterogeneous Reactions Involving Anion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts". *Chem. Soc.*, 93, 195 (1971).
- [5] A. Demirbas, *Biorefineries: For biomass upgrading facilities*, Springer, London, 2010, pp. 49, 75 – 91.
- [6] G.W. Huber, S.I borra, A. Corma. "Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalyst and engineering". *Chem. Rev.*, 106, 4044 (2006).
- [7] G.W. Huber and J.A. Dumesic. "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery". *Catal. Today*, 111 (1-2), 119 (2006).
- [8] D.E. Resasco, W.E. Alvares, F. Pompeo, L. Balzano, J.E. Herrera and A. J. Borgna. "A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst". *Nanopart. Res.*, 4, 131 (2002).
- [9] M. Shen and D. E. Resasco. "Emulsions Stabilized by Carbon Nanotube-Silica Nanohybrids". *Langmuir* (2009), 25, 10843.
- [10] M. P. Ruiz, J. Faria, M. Shen, S. Drexler, T. Prasomsri, and D. E. Resasco. "Nanostructured Carbon–Metal Oxide Hybrids as Amphiphilic Emulsion Catalysts". (2010).
- [11] B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, S. Rippon, S.D. Lubetkin and P.J. Mulqueen. "Kinetics of swelling of oil-in-water emulsions". *Langmuir* (1998), 14, 5402-5411.
- [12] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, B. L. Holt, O. Kuc, P. Beaussoubre and K. Wong. "Compositional ripening of particle- and surfactant-stabilised emulsions: a comparison". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 2219-2226.
- [13] J. Frelichowska, M.A. Bolzinger, Y. Chevalier, J. "Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions". *Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 348-356.
- [14] B.R. Midmore, J. "Effect of Aqueous Phase Composition on the Properties of a Silica-Stabilized W/O Emulsion". *Colloid Interface Sci.* 213 (1999) 352-359.
- [15] D.J. Kraft, B. Luigjes, J.W.J. de Folter, A.P. Philipse, W.K. Kegel, J. "Evolution of equilibrium pickering emulsions: a matter of time scales". *Phys. Chem. B* 114 (2010) 12257-12263.

- [16] A. Kollmer, A. Schmid, P.R. von Rohr, B. Sonnleitner. "On liquid-liquid mass transfer in two-liquid-phase fermentations". *Bioprocess Eng.* 20 (1999) 441-448.
- [17] C.L.M. Marcelis, M. van Leeuwen, H.G. Polderman, A.J.H. Janssen, G. Lettinga. "Model description of dibenzothiophene mass transfer in oil/water dispersions with respect to biodesulfurization". *Biochem. Eng. J.* 16 (2003) 253-264.
- [18] L. Laurier Schramm. "Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications". Wiley-VCH (2005).
- [19] P. Finkle, H.D. Draper, and J.H. Hildebrand. "The theory of emulsification". *Journal of the American Chemical Society* (1923), 45, 2780-2788.
- [20] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, and D. E. Resasco. "Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface". *Science* (2010), 327, 68-72.
- [21] J. Faria, M. P. Ruiz, and D. E. Resasco. "Phase-Selective Catalysis in Emulsions Stabilized by Janus Silica-Nanoparticles". School of Chemical, Biological and Materials Engineering and Center for Interfacial Reaction Engineering (CIRE), University of Oklahoma (2010).
- [22] R. Aveyard, B. P. Binks and J. H. Clint. "Emulsions stabilised solely by colloidal particles". *Advances in Colloid and Interface Science* (2003), 100 – 102, 503 – 546.
- [23] B. P. Binks and J. H. Clint. "Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions". *Langmuir* 2002, 18, 1270-1273.
- [24] B.P. Binks and S.O. Lumsdon. "Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity". *Chemical Physics* (2000), 2(13), 2959-2967.
- [25] B. P. Binks and S. O. Lumsdon. "Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles". Surfactant Science Group, Department of Chemistry, University of Hull (1999).
- [26] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, and D. E. Resasco. "Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface". *Science* (2010), 327, 68-72.
- [27] T. Ghampson, I., Sepúlveda, C., Garcia, R., García Fierro, J.L., Escalona, N., DeSisto, W.J. "Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol". *Applied Catalysis A: General*, 2012, 435–436, 51-60.
- [28] E. Furimsky. "Catalytic hydrodeoxygenation". *Applied Catalysis A General*, 2000, 199, 147-190.
- [29] A. R. Galilea. "Determinación de coeficientes de transferencia de materia en emulsiones estabilizadas por nanohíbridos tipo NTC/soporte". PFC (2012). Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza.
- [30] R. E. Treybal. "Operaciones de Transferencia de Masa". McGraw-Hill (1988)

- [31] M.T. Jimaré, F. Cazaña, A. Ramirez, C. Royo, E. Romeo, J. Faria, D. Resasco and A. Monzón. *"Catalytic Application of Nanohybrids CNT/Support in Liquid Phase Reaction"*. *Catalysis Today* 20/3. doi: 10.1016/j.cattod.2012.11.015.
- [32] L. Kunz, L. Maier, S. Tischer, O. Deutschmann. *"Modeling of Heterogeneous Catalytic Reactions: From the molecular process to the technical system"*. O. Deutschmann (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim 2011.
- [33] V. K. Singh, M. A. Vannice. *Applied Catalysis A General*, 213 (2001) 1.
- [34] M. A. Cangiano, M. W. Ojeda, A. C. Carreras, J. A. González y M. C. Ruiz. *"A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides"*. *Science Direct, Materials Characterization* 61 (2010) 1135 – 1146.
- [35] G. H. Hutchings and J. C. Vedrine. *"Heterogeneous Catalys Preparation"*, in *"Basic Principles in Applied Catalysis"*. M. Basrus (Ed.), Springer Berlín (2004).

Anexos

ANEXOS

ANEXO A: CROMATÓGRAFO DE GASES

ANEXO A.1: CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO INSTRUMENTAL DE ANÁLISIS

El equipo empleado para la cuantificación de las especies presentes en la mezcla bifásica, una vez finalizados los experimentos, es un cromatógrafo de gases Agilent 7890A.

Para las inyecciones en fase acuosa se emplea etanol como disolvente, mientras que para las inyecciones en fase orgánica se emplea diclorometano, manteniendo siempre una relación de volumen muestra/disolvente : 2/1. Concretamente, los viales se preparan utilizando 1 ml de muestra y 0,5 ml de disolvente.

Cada una de las muestras se inyecta por triplicado en el cromatógrafo, calculando posteriormente una media aritmética de las áreas de los picos de interés.

Las características técnicas del equipo se detallan a continuación:

=====

Agilent 7890A

=====

Oven		
Equilibration Time	0 min	
Max Temperature	260 degrees C	
Slow Fan	Disabled	
Oven Program	On	70 °C for 0,5 min
		then 10 °C/min to 260 °C for 15 min
Run Time	35 min	
Cryo	Off	

Back Injector	
Syringe Size	10 µL
Injection Volume	5 µL
Solvent A Washes (PreInj)	3
Solvent A Washes (PostInj)	3
Solvent A Volume	8 µL
Solvent B Washes (PreInj)	0
Solvent B Washes (PostInj)	0
Solvent B Volume	0 µL
Sample Washes	3
Sample Wash Volume	8 µL
Sample Pumps	10
Dwell Time (PreInj)	0 min
Dwell Time (PostInj)	0 min
Solvent Wash Draw Speed	300 µL/min
Solvent Wash Dispense Speed	6000 µL/min
Sample Wash Draw Speed	300 µL/min

Sample Wash Dispense Speed	6000 µL/min
Injection Dispense Speed	6000 µL/min
Viscosity Delay	0 sec
Sample Depth	Disabled
Injection Type	Standard
L1 Airgap	0.2 µL

Sample Overlap

Sample overlap is not enabled

Back SSZ Inlet He		
Mode	Split	
Heater	On	350 °C
Pressure	On	18 psi
Total Flow	On	31,027 mL/min
Septum Purge Flow	On	3 mL/min
Gas Saver	On	20 mL/min After 2 min
Split Ratio	12,5 : 1	
Split Flow	25,951 mL/min	

Column #1	
Agilent 19091N-116: 2086.59707; HP-INNOWax Polyethylene Glyco; 260 °C: 60 m x 320 µm x 0.25 µm	
In	Back SSZ Inlet He
Out	Back Detector FID
(Initial)	70 °C
Pressure	18 psi
Flow	2,0761 mL/min
Average Velocity	29,393 cm/sec
Holdup Time	3.4022 min
Pressure Program	On
	18 psi for 0 min
Run Time	34,5 min

Back Detector FID		
Heater	On	250 °C
H2 Flow	On	40 mL/min
Air Flow	On	250 mL/min
Makeup Flow	On	45 mL/min
Const Col + Makeup	Off	
Flame	On	
Electrometer	On	

Signals			
Signal #1:	Back Signal	Save On	50 Hz

=====

Integration Events

=====

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	100	Initial
Initial Peak Width	0.020	Initial
Initial Area Reject	10	Initial
Initial Height Reject	5	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Apply Method's Manual Integration Events: No

ANEXO A.2: CALIBRADO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES

Para la calibración del cromatógrafo de gases se preparan una serie de disoluciones de diferente concentración para las tres especies que van a aparecer en el sistema: VA, VOH y MMF. Estas disoluciones se preparan tanto en fase acuosa (utilizando agua como disolvente) cómo en fase orgánica (utilizando decalina como disolvente).

Las inyecciones para la calibración, igualmente se realizan por triplicado, calculando posteriormente una media aritmética de las áreas de cada uno de los picos. Así mismo, para la fase acuosa se utiliza etanol como disolvente, y para la fase orgánica diclorometano. Nuevamente, la relación muestra disolvente sigue siendo 2 a 1.

Se debe de tener en cuenta que el VOH es prácticamente insoluble en la fase orgánica, por lo que únicamente se analizará este producto en la fase acuosa.

Finalmente, cabe decir que la propia decalina actúa como patrón interno en las inyecciones de las muestras en fase orgánica. No ocurre lo mismo para las muestras de la fase acuosa, en las que el etanol actúa como patrón externo. Por este motivo, el error cometido en las muestras en fase orgánica será siempre menor.

Las rectas de calibrado para cada una de las especies existentes en el sistema de reacción, tanto en fase acuosa como en fase orgánica, se muestran en las figuras A-1 a A-5:

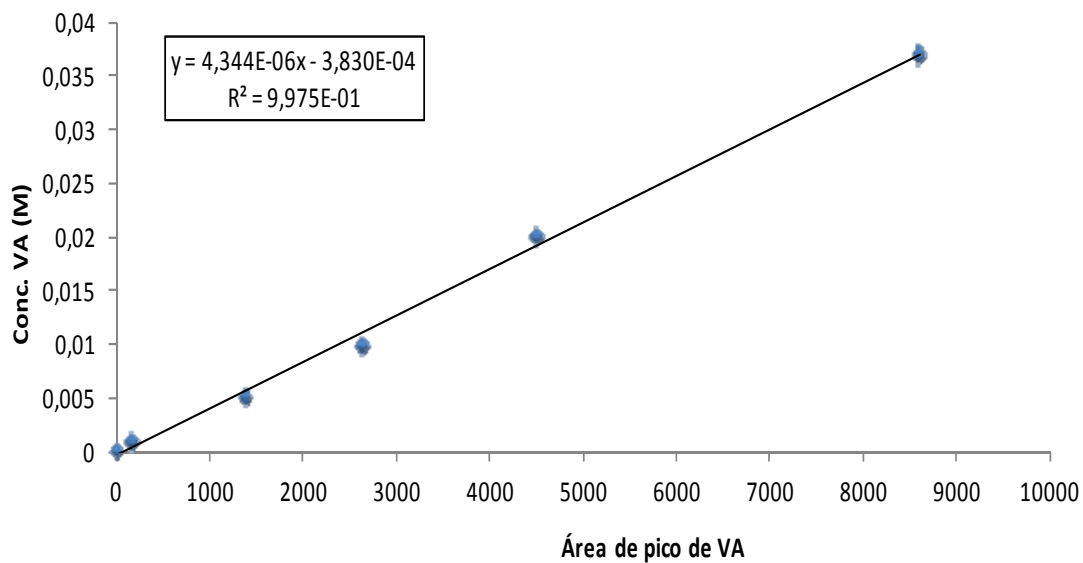
Recta de calibrado para vainillina en fase acuosa

Fig. A-1. Recta de calibrado para vainillina en fase acuosa

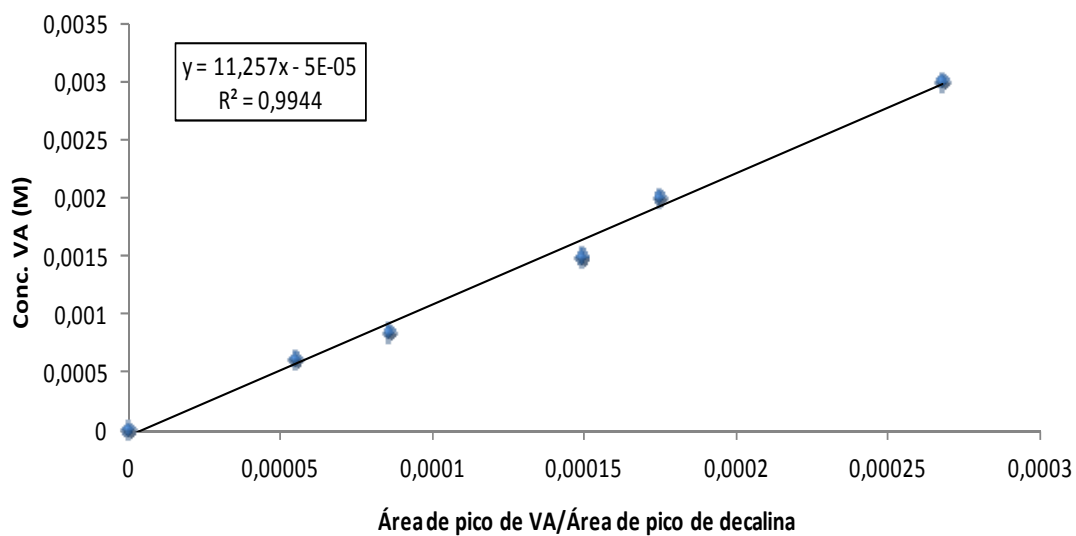
Recta de calibrado para vainillina en fase orgánica

Fig. A-2. Recta de calibrado para vainillina en fase orgánica

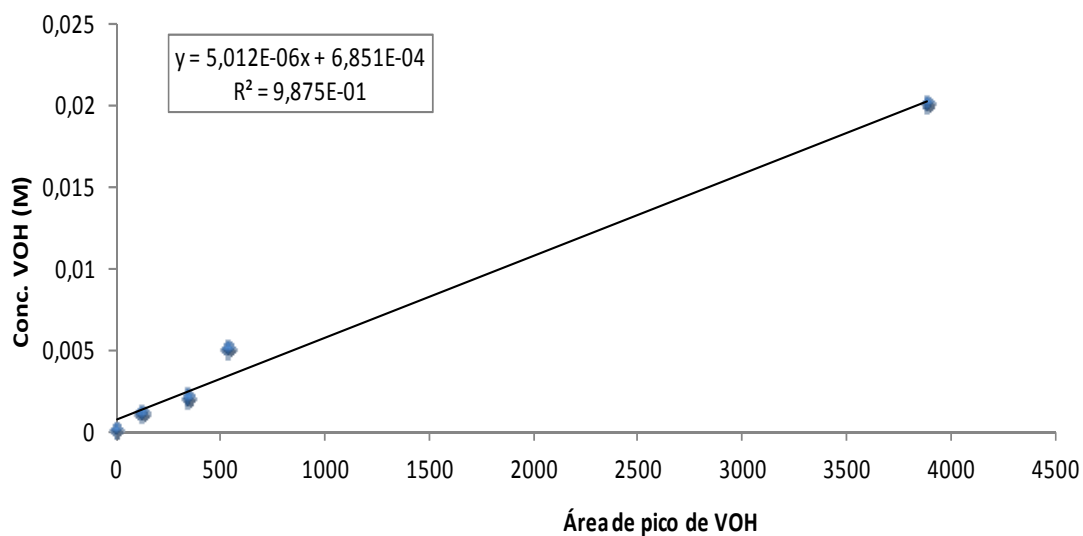
Recta de calibrado para alcohol vainilínico en fase acuosa

Fig. A-3. Recta de calibrado para alcohol vainilínico en fase acuosa

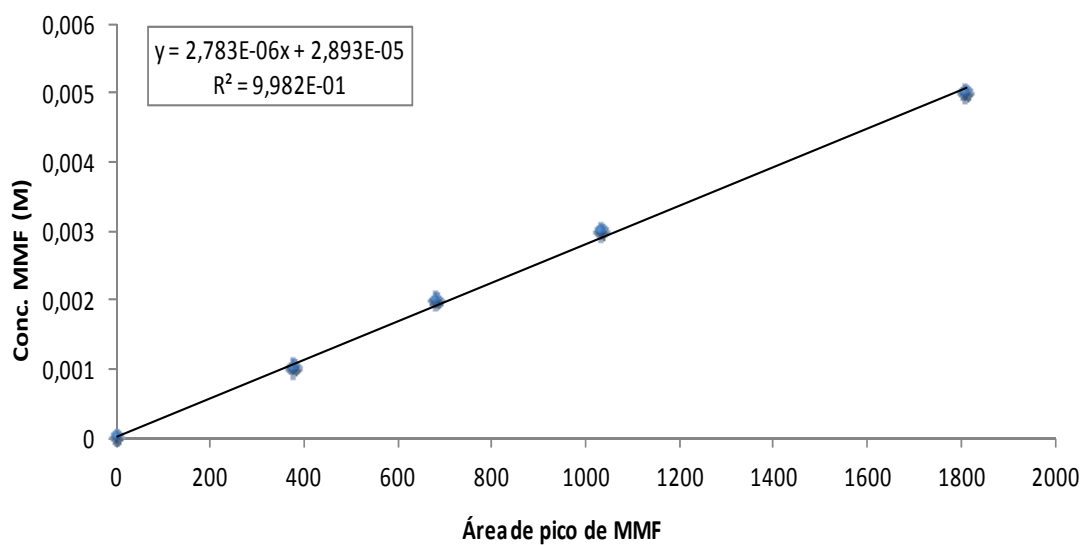
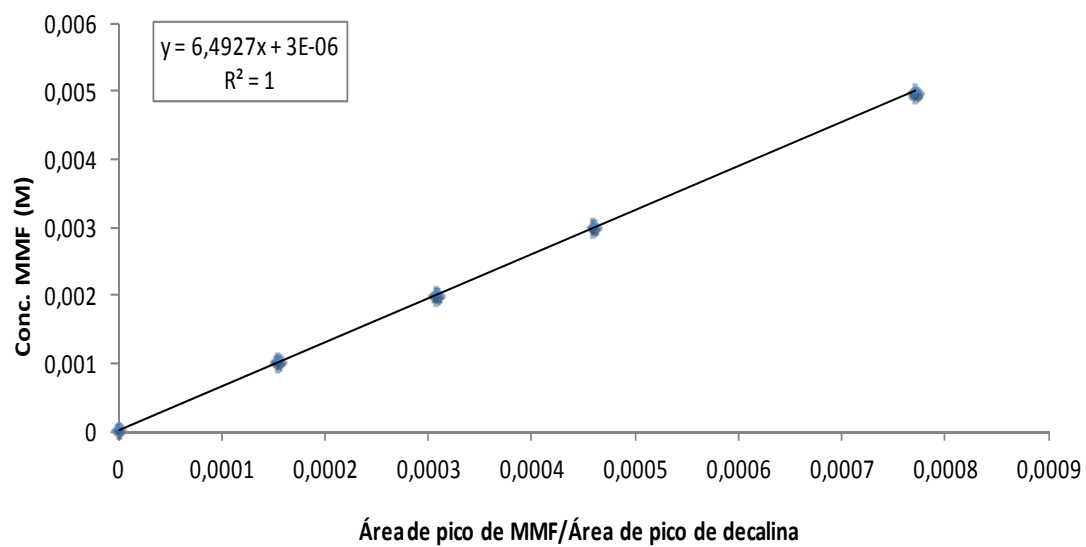
Recta de calibrado para p-cresol en fase acuosa

Fig. A-4. Recta de calibrado para p-cresol en fase acuosa

Recta de calibrado para p-cresol en fase orgánica**Fig. A-5. Recta de calibrado para p-cresol en fase orgánica**

ANEXO B: TABLAS DE DATOS CORRESPONDIENTES AL MODELADO DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

ANEXO B.1: TABLAS DE DATOS PARA LA TRANSFERENCIA DE MATERIA EN UNA INTERFASE CONTINUA

En las tablas A-1 – A-6 aparecen reflejados los datos relativos a la evolución de la concentración (mol/L) de VA y MMF a lo largo del tiempo para la fase orgánica en función de la temperatura. En todos los casos se muestran los datos de concentración experimentales y los obtenidos a partir de la aplicación del modelo de transferencia de materia.

<i>Temp (K)</i>	<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	<i>C_{VA} (oil) exp</i>	<i>C_{VA} (oil) calc</i>	<i>error (oil)^2</i>	<i>C_{VA} (oil) equil</i>
298	300	0	0	0	0	0,0024
298	300	5	0,0004	0,00040	8,05E-12	0,0023
298	300	10	0,0008	0,00072	6,11E-09	0,0022
298	300	20	0,0012	0,0012	6,49E-10	0,0021
298	300	30	0,0014	0,0015	3,41E-09	0,0021
298	300	50	0,0017	0,0017	2,31E-09	0,0020
298	300	105	0,0019	0,0019	4,58E-10	0,0019
298	300	180	0,002	0,0019	4,18E-09	0,0019

Tabla A-1. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica; T = 298 K

<i>Temp (K)</i>	<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	<i>C_{VA} (oil) exp</i>	<i>C_{VA} (oil) calc</i>	<i>error (oil)^2</i>	<i>C_{VA} (oil) equil</i>
313	300	0	0	0	0	0,0029
313	300	2	0,0009	0,00036	2,91E-07	0,0028
313	300	5	0,001	0,00080	4,19E-08	0,0027
313	300	10	0,0011	0,0013	4,40E-08	0,0025
313	300	20	0,0017	0,0019	2,48E-08	0,0024
313	300	30	0,002	0,0021	7,52E-09	0,0023
313	300	50	0,0023	0,0022	5,98E-09	0,0023
313	300	105	0,0023	0,0023	2,38E-09	0,0023
313	300	180	0,0023	0,0023	2,36E-09	0,0023

Tabla A-2. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica; T = 313 K

<i>Temp (K)</i>	<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	<i>C_{VA} (oil) exp</i>	<i>C_{VA} (oil) calc</i>	<i>error (oil)^2</i>	<i>C_{VA} (oil) equil</i>
333	300	0	0	0	0	0,0035
333	300	2	0,0008	0,00043	1,37E-07	0,0034
333	300	5	0,0011	0,00095	2,37E-08	0,0032
333	300	10	0,0014	0,0015	2,16E-08	0,0030
333	300	20	0,0021	0,0022	5,12E-09	0,0027
333	300	30	0,0023	0,0024	1,53E-08	0,0027
333	300	50	0,0025	0,0026	4,43E-09	0,0026
333	300	105	0,0027	0,0026	1,12E-08	0,0026
333	300	180	0,0027	0,0026	1,12E-08	0,0026

Tabla A-3. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica; T = 333 K

<i>Temp (K)</i>	<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$error \text{ (oil)}^2$	$C_{MMF} \text{ (oil) equil}$
298	300	0	0	0	0	0,060
298	300	2	0,00061	0,00060	1,65E-10	0,053
298	300	5	0,0016	0,0014	5,89E-08	0,044
298	300	10	0,0023	0,0023	2,33E-10	0,032
298	300	20	0,0033	0,0035	2,85E-08	0,018
298	300	30	0,004	0,0040	1,88E-09	0,011
298	300	50	0,0046	0,0045	1,63E-08	0,0063
298	300	105	0,0046	0,0046	1,15E-10	0,0047
298	300	180	0,0046	0,0046	1,90E-10	0,0046

Tabla A-4. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica; T = 298 K

<i>Temp (K)</i>	<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$error \text{ (oil)}^2$	$C_{MMF} \text{ (oil) equil}$
313	300	0	0	0	0	0,037
313	300	2	0,0012	0,0011	2,17E-08	0,029
313	300	5	0,0027	0,0022	1,64E-07	0,020
313	300	10	0,003	0,0033	1,19E-07	0,012
313	300	20	0,0039	0,0041	6,21E-08	0,0063
313	300	30	0,0041	0,0043	5,87E-08	0,0049
313	300	50	0,0045	0,0044	1,00E-08	0,0044
313	300	105	0,0046	0,0044	3,86E-08	0,0044
313	300	180	0,0046	0,0044	3,86E-08	0,0044

Tabla A-5. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica; T = 313 K

<i>Temp (K)</i>	<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$error \text{ (oil)}^2$	$C_{MMF} \text{ (oil) equil}$
333	300	0	0	0	0	0,036
333	300	2	0,0018	0,0014	1,52E-07	0,026
333	300	5	0,0026	0,0027	9,69E-09	0,017
333	300	10	0,0036	0,0038	2,44E-08	0,0090
333	300	20	0,0040	0,0043	7,05E-08	0,0051
333	300	30	0,0043	0,0044	6,88E-09	0,0045
333	300	50	0,0044	0,0044	1,81E-11	0,0044
333	300	105	0,0046	0,0044	4,16E-08	0,0044
333	300	180	0,0046	0,0044	4,16E-08	0,0044

Tabla A-6. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica; T = 333 K

En las tablas A-7 – A-12 aparecen reflejados los datos relativos a la evolución de la concentración (mol/L) de VA y MMF a lo largo del tiempo para la fase acuosa en función de la temperatura. En todos los casos se muestran los datos de concentración experimentales y los obtenidos a partir de la aplicación del modelo de transferencia de materia.

Temp (K)	rpm	tiempo (min)	$C_{VA} (w) exp$	$C_{VA} (w) calc$	error (w) ²	$C_{VA} (w) equil$
298	300	0	0,01	0,01	0	0
298	300	5	0,0096	0,0096	8,05E-12	0,0017
298	300	10	0,0092	0,0093	6,11E-09	0,0030
298	300	20	0,0088	0,0088	6,49E-10	0,0049
298	300	30	0,0086	0,0085	3,41E-09	0,0061
298	300	50	0,0083	0,0083	2,31E-09	0,0073
298	300	105	0,0081	0,0081	4,58E-10	0,0080
298	300	180	0,008	0,0081	4,18E-09	0,0081

Tabla A-7. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase acuosa; T = 298 K

Temp (K)	rpm	tiempo (min)	$C_{VA} (w) exp$	$C_{VA} (w) calc$	error (w) ²	$C_{VA} (w) equil$
313	300	0	0,01	0,01	0	0
313	300	2	0,0091	0,0096	2,91E-07	0,0012
313	300	5	0,009	0,0092	4,19E-08	0,0027
313	300	10	0,0089	0,0087	4,40E-08	0,0045
313	300	20	0,0083	0,0081	2,48E-08	0,0064
313	300	30	0,008	0,0079	7,52E-09	0,0072
313	300	50	0,0077	0,0078	5,98E-09	0,0076
313	300	105	0,0077	0,0077	2,38E-09	0,0077
313	300	180	0,0077	0,0077	2,36E-09	0,0077

Tabla A-8. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase acuosa; T = 313 K

Temp (K)	rpm	tiempo (min)	$C_{VA} (w) exp$	$C_{VA} (w) calc$	error (w) ²	$C_{VA} (w) equil$
333	300	0	0,01	0,01	0	0
333	300	2	0,0092	0,0096	1,37E-07	0,0012
333	300	5	0,0089	0,0091	2,37E-08	0,0027
333	300	10	0,0086	0,0085	2,16E-08	0,0044
333	300	20	0,0079	0,0078	5,12E-09	0,0062
333	300	30	0,0077	0,0076	1,53E-08	0,0069
333	300	50	0,0075	0,0074	4,43E-09	0,0073
333	300	105	0,0073	0,0074	1,12E-08	0,0074
333	300	180	0,0073	0,0074	1,12E-08	0,0074

Tabla A-9. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase acuosa; T = 333 K

Temp (K)	rpm	tiempo (min)	$C_{MMF} (w) exp$	$C_{MMF} (w) calc$	error (w) ²	$C_{MMF} (w) equil$
298	300	0	0,005	0,005	0	0
298	300	2	0,0096	0,0044	2,70E-05	5,02E-05
298	300	5	0,0094	0,0036	3,31E-05	1,14E-04
298	300	10	0,0092	0,0027	4,24E-05	1,94E-04
298	300	20	0,0088	0,0015	5,28E-05	2,90E-04
298	300	30	0,0086	0,0010	5,84E-05	3,38E-04
298	300	50	0,0083	0,00053	6,04E-05	3,74E-04
298	300	105	0,0081	0,00039	5,95E-05	3,86E-04
298	300	180	0,008	0,00039	5,80E-05	3,86E-04

Tabla A-10. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase acuosa; T = 298 K

Temp (K)	rpm	tiempo (min)	$C_{MMF} (w) exp$	$C_{MMF} (w) calc$	error (w) ²	$C_{MMF} (w) equil$
313	300	0	0,005	0,005	0	0
313	300	2	0,0038	0,0039	2,17E-08	0,00015
313	300	5	0,0024	0,0028	1,64E-07	0,00030
313	300	10	0,002	0,0017	1,19E-07	0,00045
313	300	20	0,0011	0,00085	6,21E-08	0,00056
313	300	30	0,0009	0,00066	5,87E-08	0,00059
313	300	50	0,0005	0,00060	1,00E-08	0,00060
313	300	105	0,0004	0,00060	3,86E-08	0,00060
313	300	180	0,0004	0,00060	3,86E-08	0,00060

Tabla A-11. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase acuosa; T = 313 K

Temp (K)	rpm	tiempo (min)	$C_{MMF} (w) exp$	$C_{MMF} (w) calc$	error (w) ²	$C_{MMF} (w) equil$
333	300	0	0,005	0,005	0	0
333	300	2	0,0032	0,0036	1,52E-07	0,00019
333	300	5	0,0024	0,0023	9,69E-09	0,00037
333	300	10	0,0014	0,0012	2,44E-08	0,00052
333	300	20	0,0010	0,00070	7,05E-08	0,00059
333	300	30	0,00070	0,00062	6,88E-09	0,00060
333	300	50	0,00060	0,00060	1,81E-11	0,00060
333	300	105	0,00040	0,00060	4,16E-08	0,00060
333	300	180	0,00040	0,00060	4,16E-08	0,00060

Tabla 6. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase acuosa; T = 333 K

En las tablas A-13 y A-14 se muestran los valores de los coeficientes volumétricos de transferencia de materia y de reparto en función de la temperatura de operación, tanto para la vainillina como para el p-cresol.

Temp (K)	$(K_{VA} \cdot a) oil$	$(K_{MMF} \cdot a) oil$
298	0,038	0,0054
313	0,068	0,017
333	0,067	0,023

Tabla A-13. Influencia de la temperatura en el coeficiente volumétrico de transferencia de materia para la vainillina y p-cresol

Temp (K)	H_{VA}	H_{MMF}
298	4,17	0,084
313	3,44	0,135
333	2,85	0,137

Tabla A-14. Influencia de la temperatura en el coeficiente de reparto para la vainillina y p-cresol

En las tablas A-15 – A-24 aparecen reflejados los datos relativos a la evolución de la concentración (mol/L) de VA y MMF a lo largo del tiempo para la fase orgánica y fase acuosa en función de la velocidad de agitación. En el caso de la fase orgánica se muestran tanto los valores de concentración experimentales como los obtenidos a partir del modelo matemático descrito para una interfase continua sencilla.

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{VA} (oil) exp$	$C_{VA} (oil) calc$	$C_{VA} (water) calc$	<i>error²</i>
300	0	0	0,01	0	1,00E-04
300	5	0,0004	0,00040	0,0096	2,24E-13
300	10	0,0008	0,00072	0,0093	6,62E-09
300	20	0,0012	0,0012	0,0088	7,72E-10
300	30	0,0014	0,0015	0,0085	3,42E-09
300	50	0,0017	0,0018	0,0082	2,83E-09
300	105	0,0019	0,0019	0,0081	1,08E-09
300	180	0,002	0,0019	0,0081	2,71E-09

Tabla A-15. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 300 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{VA} (oil) exp$	$C_{VA} (oil) calc$	$C_{VA} (water) calc$	<i>error²</i>
400	0	0	0	0,01	0
400	5	0,0006	0,0006	0,0094	1,80E-09
400	10	0,001	0,0010	0,0090	1,97E-09
400	20	0,0015	0,0014	0,0086	3,30E-09
400	30	0,0016	0,0017	0,0083	8,22E-09
400	50	0,0017	0,0019	0,0081	3,29E-08
400	105	0,0019	0,0019	0,0081	2,19E-09
400	180	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09

Tabla A-16. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 400 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{VA} (oil) exp$	$C_{VA} (oil) calc$	$C_{VA} (water) calc$	<i>error²</i>
500	0	0	0	0,01	0
500	5	0,0006	0,00062	0,0094	3,23E-10
500	10	0,0012	0,0010	0,0090	2,56E-08
500	20	0,0015	0,0015	0,0085	6,17E-10
500	30	0,0016	0,0018	0,0082	2,28E-08
500	50	0,0018	0,0019	0,0081	1,11E-08
500	105	0,0019	0,0019	0,0081	2,28E-09
500	180	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09

Tabla A-17. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 500 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{VA} (oil) exp$	$C_{VA} (oil) calc$	$C_{VA} (water) calc$	<i>error²</i>
800	0	0	0	0,01	0
800	5	0,0015	0,0015	0,0085	3,76E-10
800	10	0,0018	0,0018	0,0082	1,30E-09
800	20	0,0019	0,0019	0,0081	1,76E-09
800	30	0,002	0,0019	0,0081	2,70E-09
800	50	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09
800	105	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09
800	180	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09

Tabla A-18. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 800 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{VA} \text{ (oil) exp}$	$C_{VA} \text{ (oil) calc}$	$C_{VA} \text{ (water) calc}$	<i>error²</i>
1000	0	0	0	0,01	0
1000	5	0,0018	0,0018	0,0082	3,16E-11
1000	10	0,0019	0,0019	0,0081	1,31E-09
1000	20	0,002	0,0019	0,0081	2,67E-09
1000	30	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09
1000	50	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09
1000	105	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09
1000	180	0,002	0,0019	0,0081	2,66E-09

Tabla A-19. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 1000 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$C_{MMF} \text{ (water) calc}$	<i>error²</i>
300	0	0	0	0,005	0
300	2	0,0013	0,00068	0,0043	3,88E-07
300	10	0,0023	0,0025	0,0025	4,05E-08
300	20	0,0033	0,0036	0,0014	8,99E-08
300	30	0,0044	0,0041	0,00092	1,01E-07
300	50	0,0046	0,0044	0,00061	4,52E-08
300	105	0,0046	0,0045	0,00054	1,97E-08
300	180	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08

Tabla A-20. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 300 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$C_{MMF} \text{ (water) calc}$	<i>error²</i>
400	0	0	0	0,005	0
400	2	0,0011	0,0009	0,0041	2,83E-08
400	5	0,0022	0,0020	0,0030	4,95E-08
400	10	0,0029	0,0031	0,0019	3,18E-08
400	20	0,004	0,0040	0,0010	1,03E-09
400	30	0,004	0,0043	0,00067	1,07E-07
400	50	0,0046	0,0044	0,00055	2,32E-08
400	105	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08
400	180	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08

Tabla A-21. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 400 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$C_{MMF} \text{ (water) calc}$	<i>error²</i>
500	0	0	0	0,005	0
500	2	0,0016	0,0016	0,0034	1,86E-10
500	5	0,0033	0,0030	0,0020	8,48E-08
500	10	0,0036	0,0040	0,0010	1,51E-07
500	20	0,0042	0,0044	0,00059	4,42E-08
500	30	0,0045	0,0045	0,00055	2,03E-09
500	50	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08
500	105	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08
500	180	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08

Tabla A-22. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 500 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$C_{MMF} \text{ (water) calc}$	<i>error²</i>
800	0	0	0	0,005	0
800	2	0,004	0,0040	0,0010	1,39E-11
800	5	0,0044	0,0044	0,00056	2,00E-09
800	10	0,0045	0,0045	0,00054	1,58E-09
800	20	0,0045	0,0045	0,00054	1,58E-09
800	30	0,0045	0,0045	0,00054	1,58E-09
800	50	0,0045	0,0045	0,00054	1,58E-09
800	105	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08
800	180	0,0046	0,0045	0,00054	1,95E-08

Tabla A-23. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 800 rpm

<i>rpm</i>	<i>tiempo (min)</i>	$C_{MMF} \text{ (oil) exp}$	$C_{MMF} \text{ (oil) calc}$	$C_{MMF} \text{ (water) calc}$	<i>error²</i>
1000	0	0	0	0,005	0
1000	2	0,0042	0,0042	0,00081	3,26E-11
1000	5	0,0043	0,0045	0,00054	2,45E-08
1000	10	0,0043	0,0045	0,00054	2,57E-08
1000	20	0,0043	0,0045	0,00054	2,57E-08
1000	30	0,0043	0,0045	0,00054	2,57E-08
1000	50	0,0043	0,0045	0,00054	2,57E-08
1000	105	0,0043	0,0045	0,00054	2,57E-08
1000	180	0,0043	0,0045	0,00054	2,57E-08

Tabla A-24. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica y fase acuosa; Velocidad de agitación = 1000 rpm

En las tablas A-25 y A-26 se muestran los valores de los coeficientes volumétricos de transferencia de materia, tanto los valores experimentales, como los calculados a partir del modelo de transferencia para una interfase continua sencilla, en función de la velocidad de agitación, tanto para la vainillina como para el p-cresol.

<i>Velocidad de agitación (rpm)</i>	$(K_{VA} \cdot a) \text{ oil exp}$	$(K_{VA} \cdot a) \text{ oil calc}$	<i>error²</i>
150	0,0089	0,0038	2,52E-05
300	0,020	0,014	3,57E-05
400	0,041	0,030	1,14E-04
500	0,063	0,058	2,35E-05
800	0,24	0,25	2,76E-04
1000	0,41	0,39	3,96E-04
1200	0,45	0,45	1,64E-08
1400	0,45	0,46	8,04E-05

Tabla A-25. Influencia de la velocidad de agitación en el valor del coeficiente volumétrico de transferencia de materia para la vainillina

Velocidad de agitación (rpm)	$(K_{MMF.a})_{oil\ exp}$	$(K_{MMF.a})_{oil\ calc}$	error ²
150	0,0024	0,00058	3,27E-06
300	0,0050	0,0030	3,74E-06
400	0,010	0,0081	4,50E-06
500	0,018	0,020	5,15E-06
800	0,11	0,11	9,06E-07
1000	0,14	0,14	2,27E-06
1200	0,14	0,14	1,52E-07
1400	0,15	0,14	1,59E-06

Tabla A-26. Influencia de la velocidad de agitación en el valor del coeficiente volumétrico de transferencia de materia para el p-cresol

ANEXO B.2: TABLAS DE DATOS PARA LA TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EMULSIÓN ESTABLE

En las tablas A-27 – A-32 aparecen reflejados los datos relativos a la evolución de la concentración (mol/L) de VA y MMF a lo largo del tiempo en las distintas fases involucradas en el proceso de transferencia de masa (aceite y agua de la emulsión y agua libre). En todos los casos se muestran los datos de concentración experimentales y los obtenidos a partir de la aplicación del modelo exponencial.

t [min]	$C_{VA} (oil-e)_{exp}$	$C_{VA} calc Mod_Exp$	Error Mod_Exp ²
0	0	0	0
2	7,87E-05	9,68E-05	3,28E-10
5	0,00018	0,00018	5,46E-12
10	0,00028	0,00025	1,09E-09
20	0,00033	0,00031	3,11E-10
30	0,00035	0,00036	3,49E-11
50	0,00042	0,00045	6,31E-10
80	0,00056	0,00056	1,56E-11
120	0,00064	0,00068	1,97E-09
150	0,00072	0,00076	1,40E-09
180	0,00088	0,00082	3,11E-09
270	0,0010	0,00096	2,02E-09
600	0,0011	0,0011	2,89E-10
960	0,0011	0,0011	3,57E-11

Tabla A-27. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase orgánica de la emulsión.

<i>t [min]</i>	<i>C_{MMF (oil-e) exp}</i>	<i>C_{MMF calc Mod_Exp}</i>	<i>Error Mod_Exp^2</i>
0	0	0	0
2	0,0038	0,0033	2,36E-07
5	0,0046	0,0052	3,50E-07
10	0,0056	0,0060	1,26E-07
20	0,0066	0,0064	7,12E-08
30	0,0068	0,0067	2,90E-08
65	0,0078	0,0076	4,61E-08
100	0,0085	0,0083	4,23E-08
210	0,0099	0,0099	5,89E-10
300	0,010	0,011	1,82E-07
900	0,012	0,012	1,38E-11
1440	0,012	0,012	3,59E-08

Tabla A-28. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase orgánica de la emulsión.

<i>t [min]</i>	<i>C_{VA (water-e) exp}</i>	<i>C_{VA calc Mod_Exp}</i>	<i>Error Mod_Exp^2</i>
0	0	0	0
2	0,00091	0,0010	4,28E-09
5	0,0015	0,0013	5,64E-08
10	0,0014	0,0015	8,52E-09
20	0,0017	0,0018	1,56E-09
30	0,0020	0,0020	2,01E-09
50	0,0023	0,0025	2,07E-08
80	0,0031	0,0031	5,61E-11
120	0,0036	0,0038	1,35E-08
150	0,0045	0,0042	1,20E-07
180	0,0047	0,0045	3,22E-08
270	0,0050	0,0052	6,34E-08
600	0,0058	0,0061	1,23E-07
960	0,0066	0,0063	1,06E-07

Tabla A-29. Datos de la evolución de concentración de vainillina en la fase acuosa de la emulsión.

<i>t [min]</i>	<i>C_{MMF} (water-e) exp</i>	<i>C_{MMF} calc Mod_Exp</i>	<i>Error Mod_Exp^2</i>
0	0	0	0
2	0,00050	0,00049	8,48E-11
5	0,00060	0,00064	1,22E-09
10	0,00070	0,00068	4,79E-10
20	0,00076	0,00073	8,81E-10
30	0,00078	0,00078	8,90E-12
65	0,00086	0,00091	2,53E-09
100	0,0010	0,0010	6,39E-12
210	0,0012	0,0011	8,79E-10
300	0,0012	0,0012	2,81E-10
900	0,0012	0,0012	1,71E-10
1440	0,0012	0,0012	1,73E-10

Tabla A-30. Datos de la evolución de concentración de p-cresol en la fase acuosa de la emulsión.

<i>t [min]</i>	<i>C_{VA} (free-water) exp</i>	<i>C_{VA} calc Mod_Exp</i>	<i>Error Mod_Exp^2</i>
0	0,037	0,035	5,05E-06
2	0,035	0,034	1,85E-06
5	0,028	0,032	1,62E-05
10	0,029	0,030	1,37E-06
20	0,027	0,027	8,91E-09
30	0,027	0,025	4,13E-06
50	0,022	0,022	1,11E-07
80	0,021	0,020	1,01E-06
120	0,021	0,019	3,42E-06
150	0,019	0,019	1,16E-07
180	0,016	0,019	4,84E-06
270	0,017	0,018	5,83E-07
600	0,015	0,015	1,23E-08
960	0,013	0,012	3,35E-07

Tabla A-31. Datos de la evolución de la concentración de vainillina en el agua libre.

<i>t [min]</i>	<i>C_{MMF} (free-water) exp</i>	<i>C_{MMF} calc Mod_Exp</i>	<i>Error Mod_Exp^2</i>
	0,012	0,012	4,08E-09
2	0,012	0,011	9,25E-08
5	0,010	0,010	1,06E-10
10	0,0084	0,0090	4,33E-07
20	0,0069	0,0072	6,13E-08
30	0,0066	0,0060	3,50E-07
65	0,0047	0,0043	1,27E-07
100	0,0037	0,0039	4,60E-08
210	0,0035	0,0036	6,67E-09
300	0,0032	0,0034	4,21E-08
900	0,0024	0,0023	2,24E-11
1440	0,0018	0,0017	8,44E-09

Tabla A-32. Datos de la evolución de la concentración de p-cresol en el agua libre.

ANEXO C: PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES. MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE

Los catalizadores que se han estudiado en este PFC han sido catalizadores Ni/SiO₂, así como catalizadores bimetálicos formados por Ni – Cu/SiO₂ [34]. Concretamente se han estudiado catalizadores de Ni/SiO₂ con un 5 % en peso de níquel, y catalizadores de Ni – Cu/SiO₂ con un 5 % en peso de Ni y una relación atómica de Ni/Cu : 1/1.

El procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores ha sido el método de impregnación a humedad incipiente [35]. Este método, generalmente, se utiliza cuando el metal activo es soportado por óxidos metálicos como SiO₂, Al₂O₃, SiO₂·xH₂O, Al₂O₃·xH₂O, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, MgO, MgAl₂O₄, ZnO, ZnAl₂O₄, ... Estos soportes deben de cumplir una serie de cualidades como son una buena estabilidad térmica y química, así como presentar un área superficial elevada. Normalmente, los soportes suelen ser materiales inertes, no obstante, en ocasiones el mismo soporte puede estar dotado de cierta actividad catalítica (catalizadores bifuncionales).

Las principales ventajas que presenta este método de preparación de catalizadores se resumen en los siguientes puntos:

- Reduce la cantidad de metales nobles a utilizar en el catalizador como metales activos, por lo que, se reduce el precio del catalizador.
- Aumenta el área superficial del metal activo (mayor dispersión).
- Se consigue un aumento tanto de la estabilidad térmica como de la estabilidad química del catalizador.

En el caso de los catalizadores bimetálicos, para su preparación se hace uso de una co-impregnación simultánea de ambos metales, ya que los metales con los que se trabaja en este caso (Ni y Cu) tienen un número atómico muy próximo.

En primer lugar debe prepararse la disolución del metal precursor, de tal modo que el volumen de disolvente utilizado sea igual al volumen libre de poros. El volumen libre de poros se conoce a partir de la correspondiente isoterma de adsorción del soporte.

Una vez preparada la disolución del metal precursor, esta es adicionada lentamente sobre el soporte y con una buena mezcla de ambos, para así permitir que la disolución penetre correctamente hasta el interior de los poros, ya que la fuerza de capilaridad es muy elevada (varios cientos de atmósferas). La disolución se adiciona hasta que los poros del soporte quedan saturados.

Una vez finalizado este paso, el soporte impregnado de la disolución de metal activo se somete a un proceso de secado y posterior calcinado. Las velocidades de secado y calcinado son parámetros en los que se debe de prestar especial atención, puesto que de una buena velocidad de secado y calcinado, dependerá una buena deposición del metal sobre las paredes de los poros del soporte.

Para este trabajo, las etapas de secado y calcinado se han llevado a cabo de la siguiente manera:

- Etapa de secado: 70 °C durante 1 hora en estufa
- Etapa de calcinado:
 - 100 °C durante 1 hora en mufla
 - 600 °C durante 3 horas en mufla

Cálculos realizados para la preparación de las disoluciones de los metales precursores

Preparación de 1 gramo de catalizador de Ni/SiO₂ con un 5 % en peso de Ni

Para la síntesis de 1 g de catalizador son necesarios:

- 0,95 g de sílice hidrofóbica
- 0,05 g de Ni

Pm Ni = 58,69 g/mol

Mol Ni = 0,05/58,69 = 0,000852 moles de Ni

Para la deposición de Ni se parte de la sal de nitrato de níquel hexahidratada, por tanto, por la estequiometría de la sal se deduce:

Mol Ni = 0,000852 moles de Ni → 0,000852 moles de Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O

Pm Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O = 290,81 g/mol

Masa Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O puro = 0,000852 * 290,81 = 0,2478 g

Teniendo en cuenta que la pureza de la sal es del 98 %:

Masa Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O = 0,2478 g/0,98 = 0,253 g

Estos 0,253 g de Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O se disuelven en 5 ml de etanol.

Preparación de 1 gramo de catalizador de Ni – Cu/SiO₂ (Ni/Cu : 1/1 molar) con un 5 % en peso de Ni

Para la síntesis de 1 g de catalizador son necesarios:

- 0,05 g de Ni

Pm Ni = 58,69 g/mol

Mol Ni = 0,05/58,69 = 0,000852 moles de Ni

Para la deposición de Ni se parte de la sal de nitrato de níquel hexahidratada, por tanto, por la estequiometría de la sal se deduce:

Mol Ni = 0,000852 moles de Ni → 0,000852 moles de Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O

Pm Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O = 290,81 g/mol

Masa Ni(NO₃)₂ x 6 H₂O puro = 0,000852 * 290,81 = 0,2478 g

Teniendo en cuenta que la pureza de la sal es del 98 %:

$$\text{Masa Ni(NO}_3)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O} = 0,2478 \text{ g}/0,98 = 0,253 \text{ g}$$

Como la relación Ni:Cu es 1:1:

$$\text{Mol Cu} = 0.000852 \text{ mol de Cu}$$

Para la deposición de Cu se parte de la sal de nitrato de cobre trihidratada, por tanto, por la estequiometría de la sal se deduce:

$$\text{Mol Cu} = 0.000852 = \text{mol Cu(NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Pm Cu(NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O} = 241,60 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa Cu(NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O puro} = 0,000852 * 241,60 = 0,2058 \text{ g}$$

Teniendo en cuenta que la pureza de la sal es del 98 %:

$$\text{Masa Cu(NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O} = 0,2058 \text{ g}/0,98 = 0,21 \text{ g}$$

$$\text{Pm Cu} = 63,55 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa de Cu} = 8,52 \cdot 10^{-4} \times 63,55 = 0,054 \text{ g de Cu}$$

Composición final del catalizador:

- 5 % de Ni
- 5,4 % de Cu
- 89,6 % de sílice hidrofóbica → Masa de sílice hidrofóbica = 0,896 g

Las sales de Ni y Cu se disuelven conjuntamente en 5 ml de etanol.

ANEXO D: TABLAS DE DATOS CORRESPONDIENTES AL MODELADO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE VAINILLINA

En las tablas A-33 – A-48 aparecen reflejados los datos relativos a la evolución de la concentración (fracción molar) de VA, VOH y MMF, así como los datos de conversión y selectividad a lo largo del tiempo. Se muestran tanto los datos experimentales como los calculados a partir del modelo cinético propuesto.

Catalizador Ni/SiO₂; Velocidad de agitación = 100 rpm

Tiempo (horas)	VA_w_exp	VA_o_exp	VOH_w_exp	VOH_o_exp	MMF_w_exp	MMF_o_exp
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,72	0,22	0,09	0	0,00015	0,000037
0,583	0,61	0,20	0,18	0	0,00046	0,00033
0,75	0,61	0,18	0,24	0	0,00071	0,00062
1	0,57	0,16	0,28	0	0,0014	0,0015
2	0,41	0,11	0,46	0	0,0036	0,0059
3	0,30	0,08	0,63	0	0,0078	0,011

Tabla A-33. Evolución de la concentración experimental (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_w_cal	VA_o_cal	VOH_w_cal	VOH_o_cal	MMF_w_cal	MMF_o_cal
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,70	0,22	0,081	0	0,00015	0,000037
0,583	0,63	0,20	0,18	0	0,00062	0,00033
0,75	0,59	0,18	0,22	0	0,00094	0,00061
1	0,54	0,17	0,28	0	0,0015	0,0012
2	0,38	0,12	0,49	0	0,0044	0,0052
3	0,27	0,08	0,63	0	0,0082	0,011

Tabla A-34. Evolución de la concentración calculada a partir del modelo cinético (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_Total exp	VA_Total cal	VOH_Total exp	VOH_Total cal	MMF_Total exp	MMF_Total cal
0	1	1	0	0	0	0
0,25	0,94	0,92	0,087	0,081	0,00019	0,00019
0,583	0,81	0,82	0,18	0,18	0,0008	0,0010
0,75	0,79	0,78	0,24	0,22	0,0013	0,0015
1	0,73	0,71	0,28	0,28	0,0030	0,0027
2	0,53	0,50	0,46	0,49	0,010	0,010
3	0,38	0,35	0,63	0,63	0,019	0,020

Tabla A-35. Evolución de la concentración total de VA, VOH y MMF (fracción molar). Se muestran tanto las concentraciones experimentales como las estimadas a partir del modelo cinético propuesto.

Tiempo (horas)	Conv. VA exp	Conv VA cal	Rdto. VOH exp	Rdto. VOH cal	Rdto. MMF exp	Rdto. MMF cal
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,062	0,081	0,087	0,081	0,00019	0,00019
0,583	0,19	0,18	0,18	0,18	0,00079	0,0010
0,75	0,21	0,22	0,24	0,22	0,0013	0,0015
1	0,27	0,29	0,28	0,28	0,0030	0,0027
2	0,47	0,50	0,46	0,49	0,010	0,010
3	0,62	0,65	0,63	0,63	0,019	0,020

Tabla A-36. Evolución de la conversión de VA y rendimiento de VOH y MMF. Se muestran tanto los valores calculados a partir de los datos experimentales como los estimados a partir del modelo cinético propuesto.

Catalizador Ni – Cu/SiO₂; Velocidad de agitación = 100 rpm

Tiempo (horas)	VA_w_exp	VA_o_exp	VOH_w_exp	VOH_o_exp	MMF_w_exp	MMF_o_exp
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,71	0,20	0,092	0	0,00023	0,000057
0,5	0,60	0,20	0,20	0	0,0011	0,00035
0,75	0,56	0,18	0,26	0	0,0015	0,00096
1	0,52	0,16	0,31	0	0,0024	0,0019
1,333	0,43	0,14	0,44	0	0,0031	0,0031
3	0,22	0,066	0,70	0	0,010	0,016

Tabla A-37. Evolución de la concentración experimental (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_w_cal	VA_o_cal	VOH_w_cal	VOH_o_cal	MMF_w_cal	MMF_o_cal
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,69	0,21	0,10	0	0,00021	0,00005
0,5	0,62	0,19	0,18	0	0,00068	0,00031
0,75	0,56	0,17	0,26	0	0,0013	0,00084
1	0,50	0,16	0,34	0	0,0021	0,0016
1,333	0,44	0,14	0,42	0	0,0032	0,0031
3	0,21	0,065	0,70	0	0,011	0,015

Tabla A-38. Evolución de la concentración calculada a partir del modelo cinético (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_Total exp	VA_Total cal	VOH_Total exp	VOH_Total cal	MMF_Total exp	MMF_Total cal
0	1	1	0	0	0	0
0,25	0,91	0,90	0,092	0,10	0,00029	0,00026
0,5	0,80	0,81	0,20	0,18	0,0014	0,0010
0,75	0,74	0,73	0,26	0,26	0,0024	0,0021
1	0,67	0,66	0,31	0,34	0,0043	0,0037
1,333	0,57	0,57	0,44	0,42	0,0061	0,0063
3	0,28	0,27	0,70	0,70	0,026	0,026

Tabla A-39. Evolución de la concentración total de VA, VOH y MMF (fracción molar). Se muestran tanto las concentraciones experimentales como las estimadas a partir del modelo cinético propuesto.

Tiempo (horas)	Conv. VA exp	Conv VA cal	Rdto. VOH exp	Rdto. VOH cal	Rdto. MMF exp	Rdto. MMF cal
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,091	0,098	0,092	0,098	0,00029	0,00026
0,5	0,20	0,19	0,20	0,18	0,0014	0,0010
0,75	0,26	0,27	0,26	0,26	0,0024	0,0021
1	0,33	0,34	0,31	0,34	0,0043	0,0037
1,333	0,43	0,43	0,44	0,42	0,0061	0,0063
3	0,72	0,73	0,70	0,70	0,026	0,026

Tabla A-40. Evolución de la conversión de VA y rendimiento de VOH y MMF. Se muestran tanto los valores calculados a partir de los datos experimentales como los estimados a partir del modelo cinético propuesto.

Catalizador Ni/SiO₂; Velocidad de agitación = 600 rpm

Tiempo (horas)	VA_w_exp	VA_o_exp	VOH_w_exp	VOH_o_exp	MMF_w_exp	MMF_o_exp
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,75	0,14	0,10	0	9,58E-05	4,61E-05
0,583	0,67	0,13	0,20	0	0,00035	0,00065
0,75	0,61	0,13	0,28	0	0,00078	0,00087
1	0,58	0,12	0,31	0	0,0010	0,0020
2	0,32	0,071	0,61	0	0,0051	0,0058
3	0,20	0,041	0,73	0	0,010	0,013

Tabla A-41. Evolución de la concentración experimental (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_w_cal	VA_o_cal	VOH_w_cal	VOH_o_cal	MMF_w_cal	MMF_o_cal
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,75	0,16	0,09	0	0,00016	0,000046
0,583	0,66	0,14	0,20	0	0,00069	0,00039
0,75	0,61	0,13	0,26	0	0,0011	0,00071
1	0,55	0,12	0,33	0	0,0017	0,0014
2	0,34	0,072	0,58	0	0,0055	0,0058
3	0,19	0,041	0,74	0	0,011	0,012

Tabla A-42. Evolución de la concentración calculada a partir del modelo cinético (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_Total exp	VA_Total cal	VOH_Total exp	VOH_Total cal	MMF_Total exp	MMF_Total cal
0	1	1	0	0	0	0
0,25	0,88	0,91	0,10	0,091	0,00014	0,00020
0,583	0,80	0,79	0,20	0,20	0,0010	0,0011
0,75	0,74	0,74	0,28	0,26	0,0016	0,0018
1	0,69	0,66	0,31	0,33	0,0030	0,0031
2	0,39	0,41	0,61	0,58	0,011	0,011
3	0,24	0,23	0,73	0,74	0,023	0,023

Tabla A-43. Evolución de la concentración total de VA, VOH y MMF (fracción molar). Se muestran tanto las concentraciones experimentales como las estimadas a partir del modelo cinético propuesto.

Tiempo (horas)	Conv. VA exp	Conv VA cal	Rdto. VOH exp	Rdto. VOH cal	Rdto. MMF exp	Rdto. MMF cal
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,12	0,09	0,10	0,091	0,00014	0,00020
0,583	0,20	0,21	0,20	0,20	0,0010	0,0011
0,75	0,26	0,26	0,28	0,26	0,0016	0,0018
1	0,31	0,34	0,31	0,33	0,0030	0,0031
2	0,61	0,59	0,61	0,58	0,011	0,011
3	0,76	0,77	0,73	0,74	0,023	0,023

Tabla A-44. Evolución de la conversión de VA y rendimiento de VOH y MMF. Se muestran tanto los valores calculados a partir de los datos experimentales como los estimados a partir del modelo cinético propuesto.

Catalizador Ni – Cu/SiO₂; Velocidad de agitación = 600 rpm

Tiempo (horas)	VA_w_exp	VA_o_exp	VOH_w_exp	VOH_o_exp	MMF_w_exp	MMF_o_exp
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,72	0,16	0,10	0	0,00026	0,000077
0,5	0,62	0,14	0,23	0	0,00080	0,00045
0,75	0,58	0,13	0,30	0	0,0017	0,0012
1	0,54	0,11	0,38	0	0,0030	0,0022
1,333	0,44	0,093	0,46	0	0,0046	0,0040
3	0,17	0,039	0,76	0	0,017	0,020

Tabla A-45. Evolución de la concentración experimental (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_w_cal	VA_o_cal	VOH_w_cal	VOH_o_cal	MMF_w_cal	MMF_o_cal
0	1	0	0	0	0	0
0,25	0,74	0,16	0,11	0	0,00026	0,000076
0,5	0,65	0,14	0,21	0	0,00086	0,00044
0,75	0,58	0,12	0,29	0	0,0017	0,0011
1	0,51	0,11	0,37	0	0,0027	0,0022
1,333	0,43	0,092	0,47	0	0,0044	0,0040
3	0,18	0,037	0,75	0	0,016	0,019

Tabla A-46. Evolución de la concentración calculada a partir del modelo cinético (fracción molar) de VA, VOH y MMF para la fase acuosa y fase orgánica.

Tiempo (horas)	VA_Total exp	VA_Total cal	VOH_Total exp	VOH_Total cal	MMF_Total exp	MMF_Total cal
0	1	1	0	0	0	0
0,25	0,88	0,89	0,10	0,11	0,00034	0,00034
0,5	0,77	0,79	0,23	0,21	0,0012	0,0013
0,75	0,71	0,70	0,30	0,29	0,0029	0,0029
1	0,65	0,62	0,38	0,37	0,0052	0,0049
1,333	0,54	0,53	0,46	0,47	0,0086	0,0084
3	0,21	0,21	0,76	0,75	0,037	0,034

Tabla A-47. Evolución de la concentración total de VA, VOH y MMF (fracción molar). Se muestran tanto las concentraciones experimentales como las estimadas a partir del modelo cinético propuesto.

Tiempo (horas)	Conv. VA exp	Conv VA cal	Rdto. VOH exp	Rdto. VOH cal	Rdto. MMF exp	Rdto. MMF cal
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,12	0,11	0,10	0,11	0,00034	0,00034
0,5	0,23	0,21	0,23	0,21	0,0012	0,0013
0,75	0,29	0,30	0,30	0,29	0,0029	0,0029
1	0,35	0,38	0,38	0,37	0,0052	0,0049
1,333	0,46	0,47	0,46	0,47	0,0086	0,0084
3	0,79	0,79	0,76	0,75	0,037	0,034

Tabla A-48. Evolución de la conversión de VA y rendimiento de VOH y MMF. Se muestran tanto los valores calculados a partir de los datos experimentales como los estimados a partir del modelo cinético propuesto.

En todos los casos, la conversión de vainillina y la selectividad para el alcohol vainilínico y el p-cresol han sido calculadas como:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{moles iniciales de VA} - \text{moles finales de VA}}{\text{moles iniciales de VA}}$$

$$\text{Selectividad VOH} = \frac{\text{moles finales de VOH}}{\text{Conversión de VA} \cdot \text{moles iniciales de VA}}$$

$$\text{Selectividad MMF} = \frac{\text{moles finales de MMF}}{\text{Conversión de VA} \cdot \text{moles iniciales de VA}}$$

En la tabla A-49 se muestran los valores de los coeficientes volumétricos de transferencia de materia y las constantes de reparto, así como los coeficientes cinéticos, todos ellos estimados a partir del ajuste de los datos experimentales mediante el modelo cinético propuesto.

Catalizador	rpm	$k_{VA} \cdot a_w (h^{-1})$	$k_{MMF} \cdot a_w (h^{-1})$	H_{VA}	H_{MMF}	$k_1 (h^{-1})$	$K_{VA} (adim.)$	$k_2 (h^{-1})$
Ni(5%)/SiO ₂	100	9,45	3,078	3,24	0,52	0,51	0,23	0,018
Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO ₂	100	9,45	3,078	3,24	0,52	0,64	0,28	0,021
Ni(5%)/SiO ₂	600	11,16	3,89	4,74	0,70	0,88	1,15	0,018
Ni(5%)/Cu(5,4%)/SiO ₂	600	15,16	3,89	4,74	0,70	0,74	0,44	0,025

Tabla A-49. Coeficientes volumétricos de transferencia de materia, coeficientes de reparto y constantes cinéticas obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético propuesto.