

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO: anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu

Document: Resum

Alumne: Morante Jurado, Antonio

Tutor: Delgado Aguilar, Marc

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Juny 2021

L'actual creixement de la demanda de nanocel·lulosa al mercat, com a conseqüència de les seves excel·lents propietats físico-mecàniques, fa imperatiu el desenvolupament de les tecnologies de producció de nanofibres de cel·lulosa (CNF) a gran escala que permetin reduir costos de producció i tenir informació en temps real del procés. La nanocel·lulosa proporciona l'oportunitat de reinventar els materials en diferents sectors, al mateix temps que proposa molts reptes en la caracterització, disseny, processat i escalat.

Per a la producció de CNF, generalment se segueixen dues etapes consecutives: (i) els pretractaments, que poden ser mecànics, químics o combinats, i (ii) la desestructuració consisteix en aplicar energia mecànica per individualitzar les fibres pretractades, obtenint així fibres de diàmetres nanomètrics.

L'oxidació catalitzada per TEMPO ha obert un nou camp en la conversió química eficient i selectiva de grups hidroxils a grups aldehids, cetones i grups carboxils. Com a resultat de d'aquesta reacció, s'observa una oxidació d'alta selectivitat del grup hidroxil al C₆ cap a grups carboxils si es manté un pH de 10-11 (mitjançant l'addició de NaOH) en presència de NaClO, TEMPO i NaBr. A mesura que passa el temps, la reacció va separant els feixos de fibres degut a les forces de repulsió obtenint feixos de fibres més petits (macrofibril·les), que alhora per l'oxidació passaran a feixos més petits encara (microfibril·les), gràcies a l'estructura jeràrquica de la fibra. L'oxidació catalitzada per TEMPO consisteix en dues reaccions paral·leles: la hidratació del grup aldehyd i la seva oxidació, que son molt més ràpides que les dels grups alcohols. Per tant, es pot assumir que la reacció d'oxidació pot definir-se com a una reacció de primer ordre.

Els reptes que suposa aquest tipus de pretractament d'oxidació tempo són: (i) l'existència de varies reaccions paral·leles que tenen lloc durant l'oxidació del CH₂OH, (ii) que el catalitzador no s'ha aconseguit recuperar exitosament, i (iii) que l'efecte de la temperatura, la concentració de catalitzador i la consistència de la polpa, no s'han parametrizat exitosament.

En aquest sentit, el present Treball Final de Grau té per objectiu determinar un o més paràmetres que permetin la monitorització i el control en temps real de l'evolució de l'oxidació catalitzada per TEMPO, així com estudiar l'efecte de les diferents variables operacionals en un procés en discontinu i continu a escala de laboratori.

El projecte s'ha iniciat realitzant un estudi cinètic de la reacció d'oxidació TEMPO amb polpes *kraft* d'eucaliptus. Aquest estudi s'ha realitzat a diferents condicions de: (i) temperatura de 5 a 35°C, (ii) concentració d'agent oxidant de 5, 10 i 15 mmol per gram

de fibra i, (iii) concentració de catalitzador TEMPO de 2, 4, 8, 16 i 32 g per kilogram de fibra. L'estudi s'ha basat en l'evolució en el temps del contingut de grups carboxils en les fibres oxidades. Aquest estudi va permetre determinar la idoneïtat de l'hidròxid de sodi (NaOH) com a paràmetre de monitorització, doncs el contingut de grups carboxils presentava una relació proporcional amb la dosificació de NaOH.

L'estudi de temperatures es va realitzar amb 15g de fibra dispersats en 1,5L d'aigua amb les quantitats bibliogràfiques de TEMPO i NaBr (0,24 g i 1,5 g respectivament) i amb una quantitat d'agent oxidant de 5 mmols de NaClO per gram de fibra per a cada experiment. Aquest estudi va constatar que hi havia influència de la temperatura sobre la constant cinètica de la reacció que s'incrementava amb la temperatura tal i com enuncïava la bibliografia. D'altra banda, l'afectació sobre la relació entre consum de NaOH i contingut en grups carboxils era nul·la i les dades cinètiques van permetre el càlcul de l'energia d'activació mitjançant l'equació d'Arrhenius d'aquesta reacció.

L'estudi de la concentració de NaClO es va realitzar tal i com s'explica al paràgraf anterior però, en aquesta ocasió la temperatura era fixa a 20°C i es variava la concentració de NaClO. Aquest estudi va demostrar que aquesta variable no només influïa sobre el contingut en grups carboxils de la pasta final com ja enuncïava la bibliografia, sinó que també afectava sobre la constant cinètica a partir de certa concentració: s'observava que fins a 10 mmols de NaClO per gram de fibra, s'obtenia una constant cinètica similar a la concentració de 5 mmols però, la constant cinètica de la reacció amb 15 mmols de NaClO per gram de fibra disminuïa dràsticament. Això podia ser l'indicatiu de que fins a 10 mmols/g el reactiu limitant era el NaClO i, a partir d'aquesta concentració el reactiu limitant eren les fibres.

L'estudi del catalitzador es va realitzar de la mateixa manera que a l'estudi de temperatures però ara la temperatura seria fixa a 20°C i es variaria la concentració de catalitzador TEMPO. El que es va demostrar amb aquest estudi va ser que la concentració de catalitzador TEMPO només afectava a la constant cinètica de la reacció però, sense afectar al contingut final de grups carboxils ni a la relació que existia entre el consum de NaOH i el contingut en grups carboxils.

L'experimentació en discontinu va permetre va obtenir una constant cinètica per cadascuna de les condicions seleccionades, així com un model dinàmic del procés (estat transitori) linealitzat en l'entorn del règim nominal d'operació. Havent obtingut aquesta informació, es va procedir al disseny i muntatge de la instal·lació en continu que permetria la producció de fibres oxidades mitjançant oxidació catalitzada per TEMPO en

continu, amb l'objectiu d'assolir un règim nominal d'operació que mantingués la taxa de carboxils constant a la sortida del reactor. El sistema, que comptava amb un controlador de pH que dosificava hidròxid de sodi en per mantenir el pH per sobre de 10 en tot moment, es va dissenyar per poder alimentar al reactor els cabals proporcionals de fibra (juntament amb NaBr i TEMPO) i NaClO, sempre d'acord amb l'experimentació en discontinu. Durant l'experimentació, es van prendre dades de consum de NaOH, suspensió fibrosa amb NaBr i catalitzador, i NaClO. Es van prendre diverses mostres, les quals van ser posteriorment analitzades per determinar-ne el contingut de grups carboxílics. D'aquesta manera, fou possible obtenir una correlació entre el cabal de NaOH i fibra amb el contingut de grups carboxils. Les mostres resultants es van sotmetre a un tractament d'homogeneïtzació a alta pressió a fi i efecte de comparar les propietats de les CNF obtingudes mitjançant oxidació en continu amb les obtingudes en el sistema discontinu.

L'estudi en continu a permès avaluar la idoneïtat del model proposat, així com la viabilitat de dissenyar el procés d'oxidació en continu. Tanmateix, s'ha constatat la dependència entre les diferents variables del procés, fet que ha permès desenvolupar un diagrama P&ID del mateix amb els corresponents llaços de control.

Per tant, les principals conclusions que s'obtenen dels resultats d'aquest Treball Final de Grau són:

1. L'estudi de temperatures demostra que la variació de la temperatura afecta només a la velocitat de reacció fins als 25°C, on aquesta relació deixa de ser lineal. D'altra banda, el contingut de carboxils es pot monitoritzar mitjançant el consum de NaOH, ja que aquesta relació no es veu afectada per la temperatura.
2. Una variació en la concentració de l'agent oxidant, a més de variar el contingut en grups carboxils com ja comenta la bibliografia, té afectacions sobre la velocitat de reacció, la seva cinètica i demostra que no es pot fer servir la mateixa relació de consum de NaOH amb els grups carboxils formats per a diferents concentracions de NaClO.
3. De l'estudi comentat anteriorment, també es pot considerar que per a concentracions de NaClO inferiors a 10 mmols per gram de fibra, el reactiu limitant és el propi hipoclorit sòdic però, per concentracions superiors a 10 mmols per gram de fibra, el reactiu limitant són les fibres.
4. La conclusió extreta de l'estudi sobre la concentració de catalitzador TEMPO, queda patent que només afecta a la velocitat de reacció,

Resum – Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO: anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

augmentant-la amb l'increment de concentració fins als 16 g per kg de fibra, que la relació deixa de ser lineal. En qualsevol cas, la relació entre NaOH consumit i grups carboxils formats es manté per a totes les concentracions.

5. Com conclusió general d'aquests últims quatre punts és viable fer servir l'hidròxid de sodi com a paràmetre de monitorització de la reacció d'oxidació catalitzada per TEMPO.
6. La realització del pretractament d'oxidació per a la producció de nanofibres de cel·lulosa es pot realitzar en continu. El contingut de grups carboxils, dependrà del temps de residència i de la concentració de NaClO, però es podrà monitoritzar amb el cabal de consum de NaOH.